Módulo 1

Andrea Da Poian
Debora Foguel
Marílvia Dansa-Petretski
Olga Tavares Machado

Bioquímica I

Fundação CECIERJ
Consórcio cederj

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

Bioquímica I

Volume 1 – Módulo 1
5ª edição reformulada

Andrea Da Poian
Debora Foguel

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Ministério
da Educação

GOVERNO FEDERAL

Apoio:

FUNDAÇÃO
SANTA CABRINI
Provedora de acesso à Cidadania

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador
Sérgio Cabral Filho

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia
Alexandre Cardoso

Universidades Consorciadas

UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
Reitor: Almy Junior Cordeiro de Carvalho

UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Ricardo Vieiralves

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Aloísio Teixeira

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
Reitor: Ricardo Motta Miranda

UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
Reitora: Malvina Tania Tuttman

Bioquímica I | Volume 1 – Módulo 1

SUMÁRIO

AULA 1

Você sabe o que é Bioquímica?

Meta da aula

Introduzir a disciplina Bioquímica I, apresentando as características mais marcantes das biomoléculas, seu material de estudo.

objetivos

Após estudar esta aula, você deverá ser capaz de:

caracterizar biomolécula;

identificar biomoléculas no seu cotidiano.

INTRODUÇÃO

Este é o início da disciplina Bioquímica I, que será fundamental na sua formação como professor de Ciências e, dependendo das suas escolhas, como pesquisador também.

A Bioquímica é, como os radicais latinos dizem, a química da vida. Conhecimentos básicos sobre ela tornam-se fundamentais para a compreensão de diversos pontos importantes que agora fazem parte de nossas vidas, como os avanços da genética (ex.: clonagem, inseminação artificial), o crescimento das doenças metabólicas como a diabetes e a obesidade, o aparecimento de dezenas de dietas de emagrecimento, as doenças crônico-degenerativas etc.

Aprender Bioquímica será fácil e agradável, desde que você entenda o quanto o conteúdo desta disciplina está presente no seu dia-a-dia. Busque realizar uma leitura ativa das aulas, fazendo as atividades propostas e tirando suas dúvidas, caso elas surjam, com o tutor da disciplina.

No curso de Ciências Biológicas, dividimos o estudo da Bioquímica em duas disciplinas. Em Bioquímica I, você vai conhecer as moléculas mais abundantes nos seres vivos e entender suas propriedades e funções. Em Bioquímica II, você vai estudar o metabolismo, o conjunto de reações químicas que ocorrem nos seres vivos.

ALBERT LEHNINGER (1917-1986)
Foi professor das Universidades de Wisconsin, Chicago e Johns Hopkins (EUA). Junto a E. P. Kennedy, descobriu as mitocôndrias. Tornou-se uma autoridade em metabolismo energético, fornecendo contribuições fundamentais à Ciência nas áreas de enzimologia, bioenergética e calcificação. Muito do que você aprenderá em Bioquímica II foi descoberto por Lehninger. Ele também escreveu vários livros didáticos de Bioquímica. Procure, na biblioteca do seu pólo, seu livro mais conhecido: *Princípios em Bioquímica*, que pode ser um bom auxiliar no estudo desta disciplina, assim como de Bioquímica II, pois apresenta uma enormidade de ilustrações e esquemas para ajudar a compreender os processos biológicos.

POR QUE ESTUDAR BIOQUÍMICA?

Se refletirmos um pouco sobre as diversas questões presentes diariamente em nossas vidas, veremos que o conhecimento da Bioquímica é de grande importância na compreensão de muitos fatos próximos da nossa realidade, e, sobretudo, de quase todos os fenômenos de interesse para os biólogos. Por quê? Veja o que escreveu **ALBERT LEHNINGER**, um renomado bioquímico, autor de um dos mais difundidos livros didáticos de Bioquímica, traduzido para várias línguas e usado por milhares e milhares de estudantes todos os anos:

> No passado, eu acreditava que Bioquímica deveria ser uma disciplina de pós-graduação, abordada apenas após um ensino básico de Química e Biologia. Hoje, eu tenho uma visão bastante diferente. A Bioquímica deve ser ensinada muito antes, já que esta disciplina se tornou a "*língua franca*" das ciências da vida, iluminando o estudo subseqüente de qualquer área da Biologia.

Quando falamos em "Química da vida", vem à sua cabeça a sensação de que "mais uma vez vão falar de coisas que não dão pra ver"?

Pode ser difícil para você, assim como é para muitas pessoas, entender aquilo que não se vê. Abstrair, imaginar moléculas não é tarefa fácil, mas é muito relevante. O fato de uma célula não ser visível a olho nu não diminui sua importância; por exemplo, ela continua sendo a unidade morfológica de um ser vivo, e é de milhares delas – estruturas invisíveis a olho nu – que são feitos os organismos que podemos ver tão bem (para fazer uma analogia, pense nas peças do **LEGO**, que podem construir castelos, carros, bonecos, estruturas grandes em relação a uma única peça...).

Foto: Paul Preacher

LEGO

Jogo constituído de peças quadradas ou retangulares que se encaixam, dando origem a qualquer coisa que você seja capaz de montar com sua habilidade, desde casinhas até grandes castelos, caminhões etc.

Fonte: www.sxc.hu
cód 205910

E falando em coisas invisíveis... Pense um pouquinho, agora. Uma célula é a menor coisa que você pode imaginar? Do que ela é feita?

A LÓGICA DA VIDA

Uma célula pode até ser a menor coisa de que você possa se lembrar em um primeiro momento, porém, pensando um pouquinho mais, você logo se lembrará de que uma célula é constituída de diversas moléculas, como as proteínas, os lipídeos, os ácidos nucléicos. Essas moléculas que constituem os organismos vivos não têm vida própria, ou seja, são inanimadas.

Todas as coisas vivas são formadas por um conjunto de moléculas inanimadas. Se é assim, por que a matéria viva difere tão radicalmente da matéria inanimada (as pedras, por exemplo), que também é formada por moléculas inanimadas?

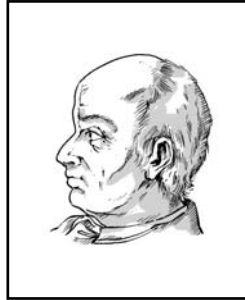
Há muitos anos, os filósofos, pensando nessa questão, propuseram que os organismos vivos possuíam o que chamaram de "força vital", que tinha origem misteriosa e divina. Surgiu, assim, a doutrina do **VITALISMO**. Essa teoria foi experimentalmente contestada muitos séculos depois.

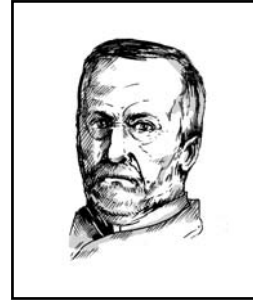
VITALISMO

Teoria segundo a qual os seres vivos estão sob influência de agentes sem as propriedades típicas da matéria ou da energia, a força vital.

Entre os fatos que contribuíram para a perda de credibilidade da doutrina do vitalismo, podemos citar o fim da crença na geração espontânea dos seres vivos, acarretada pelos trabalhos de **FRANCESCO REDI**, **LAZZARO SPALLANZANI** e, especialmente, de **LOUIS PASTEUR** (veja o boxe de curiosidade a seguir!).

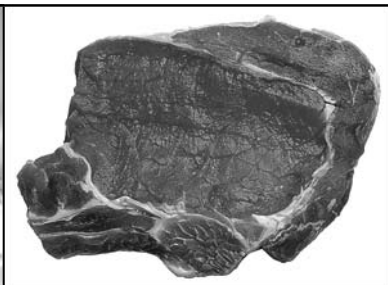
Francesco Redi (1626-1697)

Nasceu em Arezzo, na Itália, e estudou Medicina em Pisa, cidade vizinha. Contribuiu de maneira expressiva para a Ciência, apresentando, com dados baseados em experimentação e controles apropriados, o primeiro ataque à Teoria da Geração Espontânea.

Lazzaro Spallanzani (1729-1799)

Nasceu em Bolonha, na Itália, e começou sua carreira acadêmica estudando Direito. Abandonou a faculdade ao descobrir seu enorme apreço pela Ciência, para a qual fez contribuições importantes, não apenas auxiliando a elucidar a geração da vida, mas principalmente na área de regeneração de indivíduos e de transplante de órgãos.

Louis Pasteur (1822-1895)

Nasceu na França do século XIX e se empenhou em pesquisar fenômenos microbiológicos e imunológicos, tornando-se o pai dessas duas ciências. Desvendou os mistérios da fermentação alcoólica. Fez campanhas de vacinação em massa em Paris, para erradicar a raiva. Fundou o Instituto Pasteur, um renomado centro de pesquisa na França, que abriga alguns dos pesquisadores mais competentes do meio até os dias de hoje.

Fonte: www.sxc-hu
cód 462292

Foto: Davide Gugliel

Fonte: www.sxc-hu
cód 433527

Moscas, carne e a teoria sobre a origem da vida

Como você leu nesta aula – e deve se lembrar do seu Ensino Médio –, durante muito tempo os filósofos tentaram explicar a vida por meio da crença em uma força vital. Acreditava-se que a vida fosse gerada espontaneamente – um ser vivo poderia surgir do "nada", desde que houvesse condições para seu desenvolvimento, por exemplo, alimento.

A Teoria da Geração Espontânea foi proposta por Aristóteles, influenciado pelo pensamento de Platão.
Foi Francesco Redi quem propôs um experimento que derrubou a Teoria da Geração Espontânea. Redi deixou dois frascos, cada um com um pedaço de carne, sobre a sua mesa. Em um deles, havia uma tela protetora que o vedava; o outro estava completamente aberto. Redi observou que o frasco que havia ficado aberto era visitado por moscas com freqüência. Após alguns dias de observação, verificou que o frasco que tinha ficado aberto tinha larvas de moscas, enquanto o outro não, embora em ambos a carne estivesse podre. Com esses dados, ele concluiu que a vida (as larvas de mosca) não surgia "espontaneamente", mas era colocada dentro dos frascos por um outro ser vivo.
Complementar à pesquisa de Redi foi o trabalho de Louis Pasteur. Pasteur provou, por experimentação, que há organismos vivos no ar que apodrecem e consomem a carne putrefata. Ele fez uma experiência colocando três grupos de frascos: os hermeticamente fechados; os fechados com uma tela que permitia a entrada de ar; os abertos. Somente nos totalmente fechados não havia material em estágio de decomposição. Em seguida desses achados, o mesmo pesquisador descobriu que havia uma forma de "purificar" a matéria: por meio de aquecimento. Esse experimento se tornou mundialmente conhecido, foi adaptado (incluindo etapas de resfriamento rápido) e deu nome a um procedimento de esterilização largamente utilizado pela indústria alimentícia: a pasteurização.

Com a perda de importância do vitalismo, tornou-se essencial compreender a química envolvida na origem da vida. Para isso, seria necessário estudar os átomos que compõem uma molécula e a maneira como eles se organizam.

Pense novamente no Lego. Há basicamente quadrados e retângulos (poucos tipos de peças) e, com eles, figuras diferentes podem ser construídas, dependendo da forma como os encaixemos e do número de peças que utilizemos. Com os átomos acontece a mesma coisa. O número de tipos de átomos que encontramos no nosso corpo em quantidades expressivas é bastante pequeno; no entanto, há inúmeras moléculas sendo formadas por esses.

A Bioquímica pretende estudar como os conjuntos de moléculas inanimadas (sem vida) que formam os seres vivos interagem entre si para manter e perpetuar a vida. O conjunto de princípios que regem essa organização é chamado lógica molecular da vida.

Mas, afinal, que moléculas são essas que formam os seres vivos?

AS BIOMOLÉCULAS

Como você já viu até agora, a Bioquímica tem como objetivo estudar as moléculas que constituem a vida – as biomoléculas. Nesta disciplina, vamos nos ater às biomoléculas mais abundantes nos seres vivos. Você já sabe o que são, mas sabe QUAIS são as biomoléculas mais presentes no nosso dia-a-dia?

ATIVIDADE

1. Percebendo as biomoléculas no cotidiano

2

Fotot: Pasi Pitkanen

Fonte: www.sxc.hu
Cód 95807

A Bioquímica está presente no nosso dia-a-dia, mesmo que a gente não se dê conta. Os alimentos são constituídos de muitas das biomoléculas que você vai estudar ao longo desta disciplina. Uma forma de observar isso é fazer uma visitinha corriqueira à cozinha e observar os rótulos dos alimentos industrializados.
Assim, reúna cinco alimentos que você tenha à mão na sua cozinha. Avalie os seus rótulos e liste os nutrientes presentes em cada um deles na tabela a seguir (siga o exemplo já mencionado da barra de cereais). O que você pode observar?

Barra de cereais				
Carboidratos				
Proteínas				
Gorduras totais				
Fibras				
Vitaminas				

RESPOSTA COMENTADA

Você deve ter percebido que, na maioria dos alimentos escolhidos, carboidratos, lipídeos e proteínas estão presentes. Em alguns, pode ter encontrado também fibras e/ou vitaminas. Essas substâncias todas nada mais são do que biomoléculas, assunto da nossa disciplina e presentes no seu dia-a-dia!

E você sabe por que os componentes de todos os alimentos são tão parecidos?

Um dos motivos mais evidentes para o fato de os alimentos terem os mesmos componentes principais é que nosso organismo necessita destes componentes para sobreviver. É razoável, portanto, que os alimentos sejam feitos daquilo que nosso corpo precisa. Agora, que tal pensar na origem destes alimentos?

O fato é que todos os nossos alimentos são derivados de algum tipo de ser vivo ou, pelo menos, de alguma parte de um ser vivo. A farinha de trigo, por exemplo, é obtida a partir de grãos de uma planta, e os iogurtes e bebidas lácteas são obtidos a partir do leite, uma secreção dos mamíferos. Procure verificar se esta conclusão é válida para todos os alimentos da tabela que você construiu na Atividade 1 e verá que, realmente, nossos alimentos são sempre derivados de um ser vivo ou de uma parte dele.

As moléculas, como você sabe, são compostas de diferentes tipos de átomos ligados entre si de maneira e em proporções variáveis. Se você pensar em uma tabela periódica, concluirá rapidamente que existe um número finito de tipos de átomos disponíveis para construir todas as moléculas dos seres vivos e do planeta onde vivemos. Curioso é observar como estes átomos diferentes que existem estão distribuídos:

Tabela 1.1: A constituição da matéria inanimada (crosta terrestre) é muito diferente da composição do corpo humano.

Crosta Terrestre	(% elemento)	Corpo Humano	(% elemento)
Oxigênio (O)	47	Hidrogênio (H)	63
Silício (Si)	28	Oxigênio (O)	25,5
Alumínio (Al)	7,9	Carbono (C)	9,5
Ferro (Fé)	4,5	Nitrogênio (N)	1,4
Cálcio (Ca)	3,5	Cálcio (Ca)	0,31
Sódio (Na)	2,5	Fósforo (P)	0,22
Potássio (K)	2,5	Cloro (Cl)	0,08
Magnésio (Mg)	2,2	Potássio (K)	0,06

Como você pôde perceber após analisar esta tabela, H, O, C e N formam mais de 99% da massa de nosso corpo. Se você pensar que cerca de 70% do peso do corpo de um ser humano adulto é composto de água, facilmente entenderá a enorme quantidade de oxigênio e hidrogênio presentes nos 99%. Em seguida, na lista de mais abundantes em nós, está o carbono.

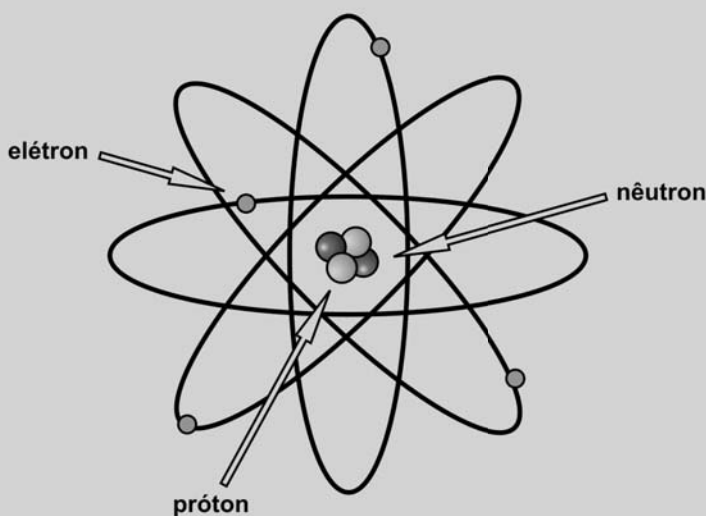
O carbono é um elemento químico muito importante para a vida. Não é à toa que estudamos no Ensino Médio a química orgânica, ou seja, a química das moléculas compostas por um esqueleto de carbono.

Você sabia que oito dos dez elementos mais abundantes no corpo humano estão entre os mais abundantes na água do mar?
Provavelmente, isso acontece porque, durante a evolução, alguns elementos foram selecionados por apresentarem características químicas que se adequaram aos processos biológicos e, em última análise, à vida. Não à toa, o mar é muito rico em espécies animais e vegetais, além de se acreditar que seja o ambiente de onde surgiu a vida no nosso planeta.

O PAPEL DO CARBONO

A química dos organismos vivos está organizada em torno do elemento carbono. Por suas propriedades químicas, os átomos de carbono podem formar ligações covalentes entre si (veja o boxe explicativo a seguir), dando origem a diversas estruturas: cadeias lineares, cadeias ramificadas, estruturas cíclicas e combinações dessas estruturas todas (**Figura 1.1**). Essas estruturas têm como particularidade o fato de serem

formadas de um esqueleto de carbono, ou seja, um “eixo” central constituído de átomos de carbono. Outros átomos também podem se ligar a estes esqueletos de carbono, formando moléculas que são chamadas de compostos orgânicos (**Figura 1.2**). As biomoléculas são compostos orgânicos produzidos por organismos vivos.

Os átomos e como eles interagem
Você deve se lembrar de que um átomo é composto por três tipos de partículas: prótons (carga positiva), elétrons (carga negativa) e nêutrons (sem carga). Os nêutrons ficam concentrados formando uma área mais densa. Os prótons ficam distribuídos “ao redor” desses nêutrons, completando a constituição do núcleo do átomo. Os elétrons, que são muito menores do que os prótons e nêutrons (mais de mil vezes menores), ficam ao redor do núcleo. Eles têm carga negativa e são atraídos para o núcleo, que tem carga positiva. Os elétrons são constantemente repelidos uns pelos outros e descrevem um movimento de rotação ao redor do núcleo. O movimento desses elétrons é tão rápido e tão variado que é impossível detectar onde um elétron está de fato. Então, para facilitar, os cientistas passaram a chamar essa camada de elétrons de *nuvem eletrônica*.

Agora pense numa situação em que um átomo se aproxima do outro. Quando isso acontece, eles podem interagir graças às suas nuvens eletrônicas, fazendo uma ligação química. Calma, calma, você já vai entender!
Lembra aquela brincadeira, o cabo-de-guerra (duas pessoas, em sentidos opostos, puxando, cada uma para um lado, a mesma corda)? Nessa brincadeira, ganha quem for mais forte e puxar a corda para si; concorda? Mas... e se houver duas pessoas de mesma força brincando? Ora, se uma não tem mais força do que a outra, ninguém ganhará a brincadeira. Assim é a ligação covalente: dois átomos de mesma força (eletronegatividade – capacidade de atrair elétrons) compartilham um par de elétrons de suas nuvens eletrônicas, buscando, ambos, uma estrutura atômica mais estável (e essa parte é assunto para outra hora...).
Sendo assim, ligações covalentes são aquelas em que um par de elétrons é compartilhado por dois átomos.

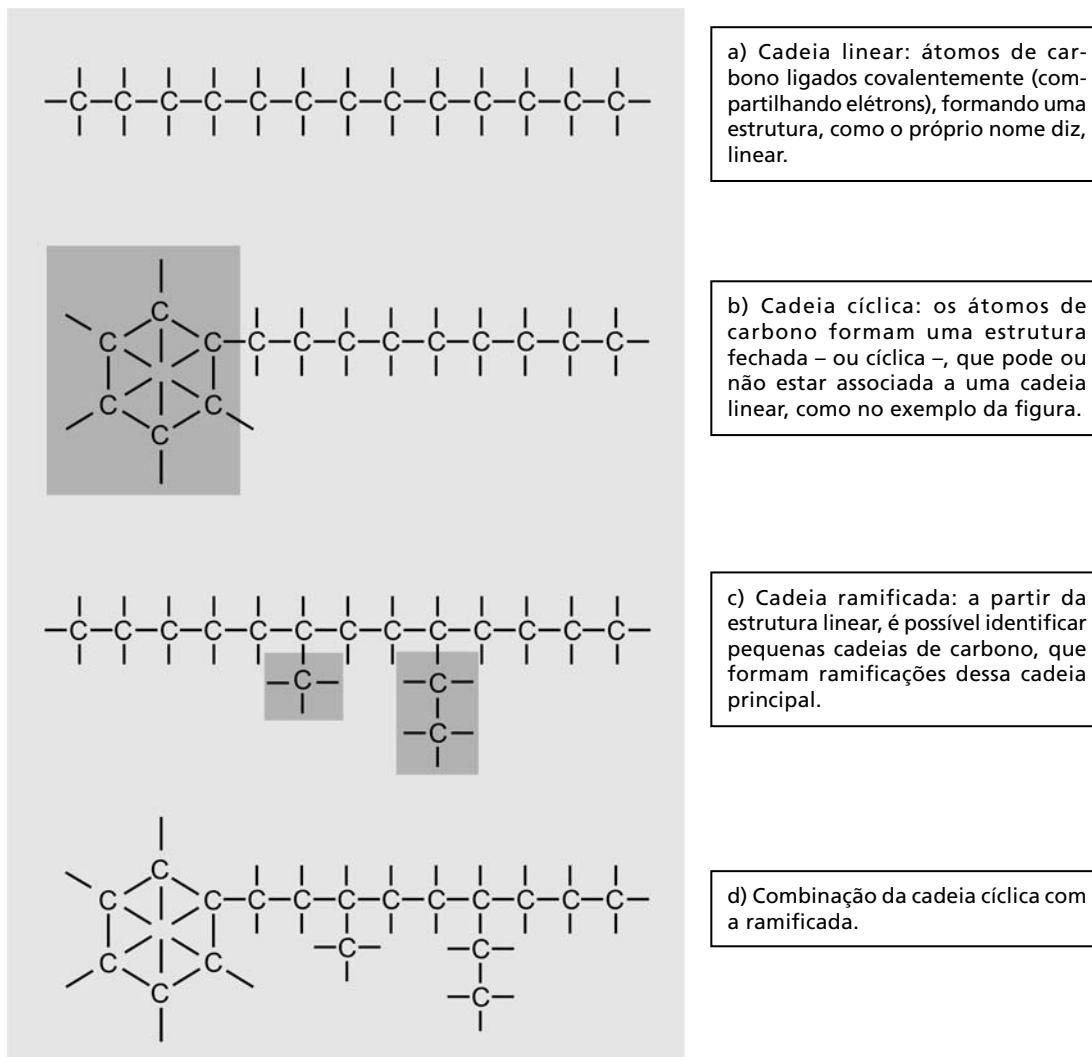
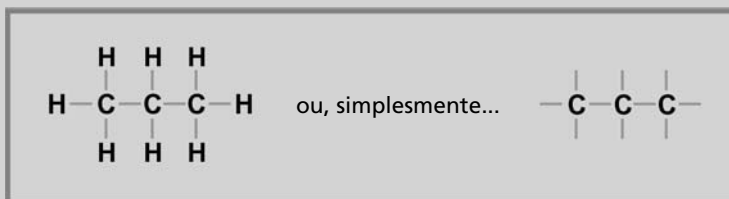
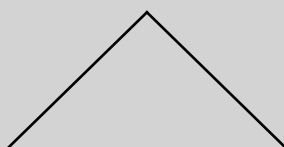
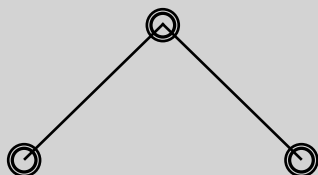



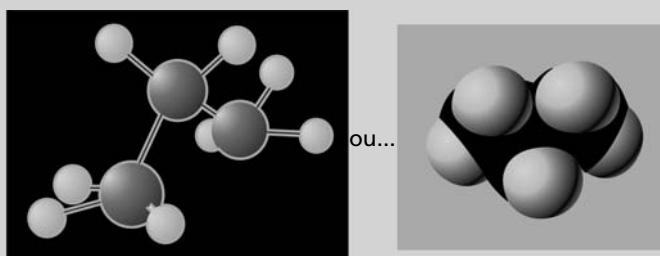
Figura 1.1: Estruturas de cadeias carbônicas. Cada átomo de carbono, por suas propriedades eletrônicas, é capaz de realizar quatro ligações químicas (por isso é que se pode chamá-lo tetravalente). Os traços representam as ligações químicas que os carbonos estão fazendo. Quando esses traços não ligam um carbono a outro, indicam uma ligação entre um carbono e um átomo de hidrogênio (a organização que padroniza as representações químicas – IUPAC – determinou que os hidrogênios não fossem mais escritos. Assim, todas as vezes que você vir um traço saindo de um carbono e não "chegando" a outro átomo, significa que este carbono está ligado a um hidrogênio).

Representação gráfica das moléculas

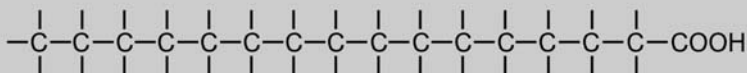
A estrutura de uma molécula pode ser representada de diversas formas. Falando especificamente dos compostos orgânicos, podemos ter:
1. Fórmula estrutural: escreve todos os átomos envolvidos na formação da cadeia. Pode suprimir a escrita dos átomos de hidrogênio, apenas.

```
    H   H   H
    |   |   |
H — C — C — C — H      ou, simplesmente...      — C — C — C —
    |   |   |                                     |   |   |
    H   H   H
```

2. Fórmula de bastão: escrevem-se apenas as ligações químicas. Estas ligações possuem um ângulo, determinado pelo campo de atração dos núcleos dos átomos envolvidos, o que é representado também. Quando se vê uma estrutura em bastão, é importante saber que as extremidades de cada traço representam um carbono. Portanto, uma linha reta representa dois carbonos ligados. Quando dois traços se encontram, ou seja, há intercessão entre eles, está representado um átomo de carbono apenas. Veja as mesmas estruturas do item 1, agora desenhadas usando a representação de bastão:

Confuso? Veja os átomos de carbono desta molécula (de três carbonos) circulados:

Nessa representação também subentende-se os hidrogênios ligados aos carbonos: cada carbono, como você sabe, precisa fazer quatro ligações para se estabilizar (tetravalente).

3. Representação tridimensional: neste tipo de representação, desenham-se os átomos levando-se em conta sua localização no espaço, e representando-os com volume. (veja a mesma estrutura dos itens 1 e 2):

ou...

Quanto maior uma molécula, mais comum é encontrá-la representada em forma de bastões. Com freqüência, também utilizamos a fórmula estrutural, suprimindo os átomos de hidrogênio. A representação tridimensional é importante, mas menos comum pela dificuldade de desenhá-la com precisão.

ESTRUTURAS DE BIOMOLÉCULAS FORMADAS POR ÁTOMOS DE CARBONO

—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—COOH

Estrutura de um lipídeo bastante comum no nosso organismo – o ácido palmítico. Esta molécula é composta de 16 carbonos e um grupamento carboxila (COOH) em uma das extremidades, o que o caracteriza como ácido.

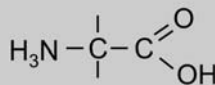
$H_3N-C-C(=O)OH$

Ligados ao átomo de carbono central, há um grupamento amina (NH_3) e uma carboxila (COOH). Como a carboxila é a característica de um ácido, esta molécula se chama aminoácido. Os aminoácidos são as unidades formadoras de proteínas. Representada nesta figura está a glicina, o mais simples dos aminoácidos constituintes de proteínas.

Figura 1.2: Compostos orgânicos: moléculas formadas por carbono em associação com outros átomos.

Para ter uma idéia de como o carbono é importante para a vida, veja, na tabela seguinte, a composição química de uma célula:

<table>
<tr><th></th><th></th><th>Porcentagem da massa total</th><th>Número aproximado de espécies moleculares diferentes</th></tr>
<tr><td></td><td>Água</td><td>70</td><td>1</td></tr>
<tr><td rowspan="3">ORGÂNICAS</td><td>Proteínas</td><td>15</td><td>3.000</td></tr>
<tr><td>Ácidos nucléicos
DNA
RNA</td><td>
1
6</td><td>
1
>3.000</td></tr>
<tr><td>Polissacarídeos</td><td>3</td><td>5</td></tr>
<tr><td></td><td>Lipídeos</td><td>2</td><td>20</td></tr>
<tr><td></td><td>Outras pequenas moléculas orgânicas</td><td>2</td><td>500</td></tr>
<tr><td></td><td>Íons inorgânicos</td><td>1</td><td>20</td></tr>
</table>

Qual é o componente mais abundante da célula apresentada? Ele é orgânico? E quanto aos íons inorgânicos (sais minerais), o que você pode observar? Escreva suas observações no espaço a seguir:

A água é a substância presente em maior quantidade nas nossas células e, por conseqüência, em todo o nosso corpo. Você verá nesta disciplina diversas propriedades da água que a fazem ser tão importante assim. Por agora, vamos nos focar nas substâncias sólidas presentes na célula apresentada na tabela anterior.

Há uma pequena porcentagem de sais minerais – íons inorgânicos – na massa da célula. Quase toda a matéria sólida da célula é orgânica e distribuída em quatro grupos: proteínas, ácidos nucléicos, polissacarídeos e lipídeos. Estes quatro grupos de **MACROMOLÉCULAS** são o foco da nossa disciplina.

MACROMOLÉCULAS

Moléculas poliméricas apresentando massa molecular superior a milhares de dáltons (dalton é a unidade utilizada para medir as macromoléculas, especialmente as proteínas).

POLIMERIZAÇÃO
Polimerizar é unir diversas unidades monoméricas (por meio de ligações químicas). Para entender esse conceito, é só imaginar um colar de pérolas: cada conta é uma unidade monomérica, e o colar formado por elas é um polímero.

As proteínas, os ácidos nucléicos e os polissacarídeos são formados pela **POLIMERIZAÇÃO** de diversas unidades monoméricas, e são, por isso, considerados macromoléculas. As proteínas são polímeros de aminoácidos; os ácidos nucléicos são polímeros de nucleotídeos e os polissacarídeos, de açúcares. Os lipídeos não são tão grandes para serem classificados como macromoléculas, mas muitas vezes também são formados pela polimerização de unidades menores. São focos de nosso estudo por causa de sua importância fisiológica.

Há relativamente poucos tipos de unidades monoméricas (**Figura 1.3**), que, entretanto, ao se combinarem, dão origem à enorme diversidade de macromoléculas existentes.

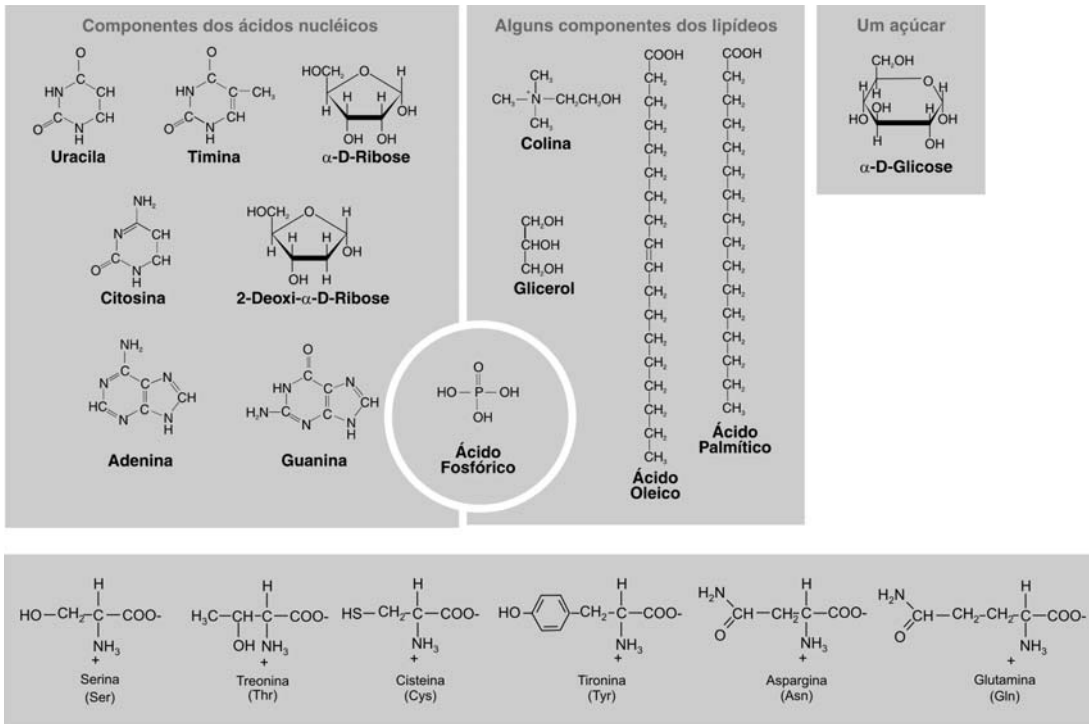



Figura 1.3: Algumas unidades monoméricas que constituem as macromoléculas. Os componentes dos ácidos nucléicos são os nucleotídeos, formados pelas bases nitrogenadas (timina, adenina, citosina e guanina para DNA; para RNA, substitui-se a timina pela uracila) conjugadas com um açúcar (ribose para RNA ou desoxirribose para DNA) e um fosfato (derivado do ácido fosfórico). O amido é um polímero de glicose, o açúcar representado à direita. Os lipídeos (também conhecidos como acilas), embora não formem polímeros, podem se associar com o glicerol ou com outras moléculas, como a colina e o fosfato. Três acilas ligadas a um glicerol formam o TAG – triacilglicerol –, composto monitorado nos nossos exames de sangue, por exemplo. Um lipídeo ligado a uma colina e a um fosfato forma a fosfatidilcolina, um fosfolipídeo presente na membrana das células. Os aminoácidos, por sua vez, associados uns aos outros, formam as proteínas.

CONCLUSÃO

A Bioquímica é a ciência que estuda todas as moléculas relacionadas aos seres vivos. Caracterizar suas estruturas auxilia na investigação da forma como essas moléculas atuam nos organismos, podendo, inclusive, levar a descobertas médicas de grande interesse. Foi assim com a descoberta da insulina, um hormônio que trabalha na regulação do metabolismo energético em geral e, especialmente, do açúcar. Quando descobriram qual era esse hormônio e como obtê-lo, os pesquisadores puderam oferecer uma melhor qualidade de vida para indivíduos incapazes de sintetizar essa molécula, os diabéticos do tipo I (que você verá com detalhes em Bioquímica II).

Esse é mais um exemplo de que a Bioquímica está presente em inúmeras coisas do nosso cotidiano!

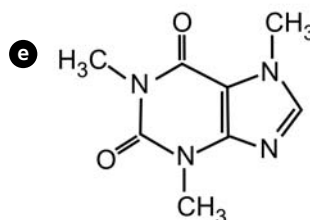
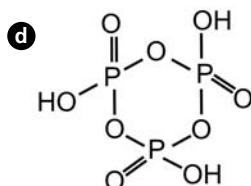
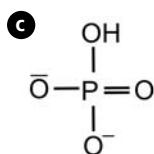
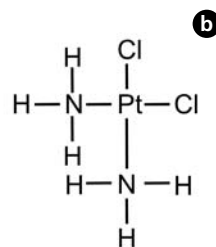
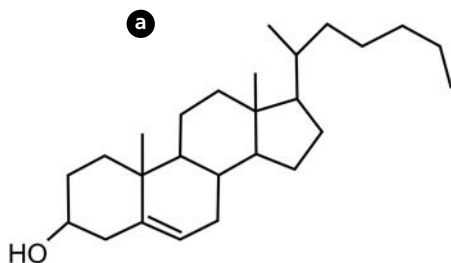
ATIVIDADE FINAL

Identificando uma biomolécula pela sua característica mais marcante

A seguir, você encontra uma diversidade de moléculas representadas por suas fórmulas estruturais. Se você assimilou bem os conceitos apresentados nesta aula, não será difícil identificar aquelas que são biomoléculas. Circule-as e, em seguida, escreva por qual característica das fórmulas dessas moléculas você foi capaz de identificá-las como focos de estudo da Bioquímica.

___

___

___

RESPOSTA COMENTADA

A principal característica que você aprendeu sobre as biomoléculas nesta aula é que elas são compostos orgânicos – ou seja, constituídas por uma cadeia carbônica com outros elementos associados – produzidos por seres vivos. De posse dessa informação, provavelmente você circulou as estruturas representadas nas letras (a) e (e). Você não sabia a origem destas moléculas (se vinham de seres vivos), mas percebeu rapidamente que, sendo compostos orgânicos, eram fortes candidatas. De fato, (a) e (e) são biomoléculas. Só para matar sua curiosidade, veja quais são os compostos mencionados:

Na letra (a) está representado o colesterol, molécula que, embora batalhemos para mantê-lo em baixas concentrações no nosso sangue, é bastante importante para o funcionamento do nosso organismo, participando, por exemplo, da formação das membranas de nossas células. Ele é uma biomolécula e faz parte da classe de moléculas encontradas em grandes quantidades no nosso corpo, os lipídeos.

Na letra (b) está representada a cisplatina. Este composto inorgânico vem sendo utilizado para conter o espalhamento (metástase) de cânceres de testículo, ovário e vesícula.

Na letra (c) está representado o fosfato, que também é inorgânico. O fosfato é muito importante nos organismos, pois além de fazer parte de estruturas fundamentais, como os nucleotídeos que compõem os ácidos nucléicos, ele é personagem-chave para armazenamento de energia. Existe uma molécula, a ATP, que é a moeda energética do nosso corpo. A ATP só é chamada assim porque em sua estrutura há três fosfatos, que reservam na molécula uma grande quantidade de energia.

Na letra (d) você viu o trimetafosfato. O nome é complicado, mas a atuação desta molécula é bastante corriqueira: quando ela está associada a quatro átomos de sódio (formando o trimetafosfato tetrassódico) é utilizada na prevenção de cáries.

Na letra (e) está um composto que certamente você conhece, sintetizado por uma planta e que apresenta propriedades biológicas como aumento dos batimentos cardíacos, alteração da pressão arterial e estimulação do sistema nervoso central, dentre outros efeitos. Quer saber qual é essa substância?

RESUMO

A Bioquímica é o estudo da vida em nível molecular. A matéria viva se diferencia da matéria inanimada por ser composta de um conjunto de moléculas que compartilham características especiais, as biomoléculas. Grande parte das propriedades particulares destas moléculas deriva da presença do elemento carbono. Os principais componentes moleculares dos seres vivos são as proteínas, os ácidos nucléicos, os polissacarídeos e os lipídeos. Tais moléculas (à exceção dos lipídeos) são formadas a partir da polimerização de unidades monoméricas específicas, e o seu estudo será o tema do nosso curso.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Lembra que você viu, nesta aula, que 70% da massa de um ser humano é água? Isso dá uma idéia de o quanto é importante este composto, embora ele não seja orgânico. É por isso que, na aula que vem, você verá algumas das propriedades dessa molécula, que é chamada solvente universal.

A água e suas propriedades – parte 1

Meta da aula

Apresentar algumas propriedades da água, como calor específico, calor de vaporização, densidade e tensão superficial.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

aplicar o conceito de calor específico;

identificar a participação do calor de vaporização no controle de temperatura;

definir densidade;

visualizar tensão superficial da água.

Pré-requisitos

Para compreender todos os conteúdos que serão explorados, você precisa se lembrar de alguns conhecimentos de Ciências adquiridos na escola, tais como os estados físicos da água. Além disso, é bom ter em mente o modelo atômico aceito atualmente, que você aprendeu no Ensino Médio. Assim, ter ao alcance das mãos seus livros de Química do Ensino Médio é uma boa dica. Você precisará também de alguns materiais bastante simples para executar uma das atividades, como copo, água, agulha, detergente, conta-gotas e pinça.

INTRODUÇÃO

Você certamente já ouviu falar, muitas vezes, que a água é fundamental para a vida. Já se perguntou por quê?

A vida na Terra surgiu há mais de 3,5 bilhões de anos graças à existência de um meio formado, principalmente, por água. Atualmente, a água ocupa ¾ da superfície do nosso planeta e é a substância mais abundante nos seres vivos, podendo equivaler entre 45% e 95% do peso de um organismo.

Entretanto, como estamos muito acostumados a lidar com a água, não percebemos que ela apresenta propriedades extraordinárias, que são fundamentais para a vida. Sem a água, a vida não seria possível.

A água é uma substância muito simples, formada por apenas três átomos: dois de hidrogênio e um de oxigênio (**Figura 2.1**). Por que será, então, que a água é tão importante para os seres vivos?

É isso que você começará a aprender nesta aula!

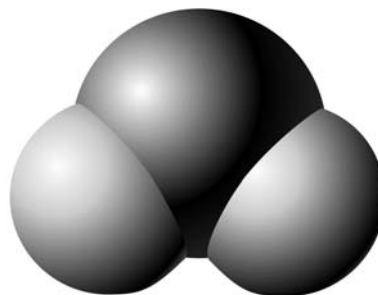



Figura 2.1: A estrutura molecular da água – H_2O. A esfera maior, mais escura, representa o átomo de oxigênio; as duas esferas menores, mais claras, representam os átomos de hidrogênio.

O QUE A ÁGUA TEM?

Nesta aula, você verá as propriedades que fazem desse líquido um componente tão importante para a vida a partir de uma série de questões que são cotidianas. Sugerimos que você pense nelas e tente resolvê-las, antes de prosseguir a leitura da aula (você pode anotar as perguntas que vierem à sua mente no espaço a seguir, e tentar respondê-las mentalmente antes de estudar esta aula, se desejar). Essa atitude o tornará mais engajado em sua aprendizagem que, conseqüentemente, será mais eficaz! Vamos lá?

A água ajuda a controlar a nossa temperatura?

Durante o dia, o que está mais quente: a água da piscina (ou do mar) ou o solo (por exemplo, a areia)? E quando anoitece, como está a relação entre as temperaturas de ambos?

De manhã, a água da piscina ou do mar está sempre fria, ao passo que a areia da praia ou o chão ao redor da piscina geralmente ficam quentes muito rápido, nas primeiras horas de incidência de sol; ao final do dia, eles vão retornando às suas temperaturas da manhã. A água, por sua vez, se mantém aquecida por mais tempo e, se você arriscar um mergulho umas duas ou três horas depois de o sol ter se posto, provavelmente se deparará com uma temperatura bastante agradável.

Diante dessas observações, podemos tirar algumas conclusões. Embora o sol comece a incidir ao mesmo tempo sobre o solo e sobre a água, esta última responde diferentemente do primeiro: a água demora para se aquecer e, uma vez aquecida pela energia térmica que vem do sol, demora também para esfriar. Aonde queremos chegar? É simples: essas observações mostram que a temperatura da água se mantém surpreendentemente constante. Isto ocorre porque uma das propriedades mais importantes da água (e que está relacionada ao controle da temperatura do nosso corpo) é apresentar um alto calor específico (e isso você aprenderá em seguida).

Mas o que é calor específico?

Calor específico é a quantidade de energia necessária para aumentar em 1°C a temperatura de 1 grama de uma determinada substância. Assim, uma substância que apresenta um elevado calor específico precisa receber uma grande quantidade de energia (muito calor) do ambiente, para que sua temperatura aumente.

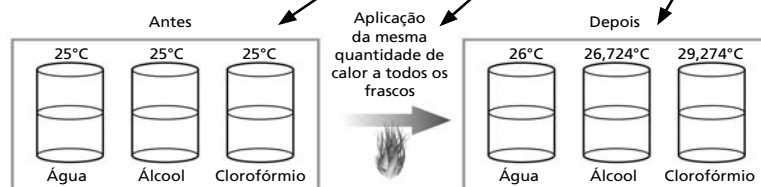
A quantidade de energia térmica (calor) que uma substância precisa receber para ter sua temperatura aumentada é medida em calorias. Portanto, expressamos o calor específico de uma substância em caloria/grama ºC (quantidade de calor para fazer 1g da substância aumentar sua temperatura em 1ºC).

!

Não confunda calor específico com temperatura!
A fim de evitar confusões, é preciso que você entenda que o calor específico é uma propriedade das substâncias e não deve ser confundido com temperatura. Uma determinada substância tem sempre o mesmo calor específico, já que para aumentarmos um 1°C à temperatura de 1 grama desta substância, precisaremos sempre da mesma quantidade de energia.
A quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma determinada quantidade de água, de 10°C para 11°C, é a mesma necessária para aumentar sua temperatura de 11°C para 12°C. Isso é o calor específico. Já a temperatura de uma substância pode variar, ou seja, a água dentro de um copo pode esquentar ou esfriar.

Para termos idéia do calor específico da água, podemos compará-lo com o de outras substâncias, como o álcool e o clorofórmio. Então, suponha a seguinte situação: há três recipientes, um com água, um com álcool e outro com clorofórmio, todos eles à temperatura inicial de 25ºC. Veja o esquema que acompanhada a **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Comparação entre substâncias com diferentes valores de calor específico

Substância	Calor específico (Cal/g°C)	Temperatura inicial (°C)	Aplicação de calor (mesma quantidade para todos	Temperatura final (°C)
Água	1,00	25		26
Álcool	0,58	25		26,724
Clorofórmio	0,234	25		29,274

A que conclusões você chega em relação à quantidade de calor necessária para aumentar em 1°C a temperatura de 1g de água em comparação com a quantidade de calor necessária para elevar em 1°C a temperatura de 1g de álcool? Maior ou menor? E se compararmos com a do clorofórmio?

Álcool ____

Clorofórmio ____

A tabela mostra que, para elevar a temperatura de 1g de água em 1°C é necessário 1 caloria, ao passo que para realizar o mesmo com o álcool é necessário 0,58 (pouco mais da metade) e, para o clorofórmio, 0,234 caloria (ainda comparando com a água, cerca de quatro vezes menor).

Aplicando-se a mesma quantidade de calor a 1g das três substâncias, concluiremos que a temperatura do clorofórmio sofre aumento maior do que a do álcool, e que a do álcool, por sua vez, aumenta mais que a da água. A quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 1g de água em 1°C eleva em quase 2°C a temperatura de uma mesma quantidade de álcool (etanol) e em mais de 4°C a mesma quantidade de clorofórmio. Diante da mesma quantidade de calor aplicado, a água "resiste" mais ao aumento de temperatura do que os outros dois compostos, exatamente porque apresenta um calor específico maior do que o do álcool e o do clorofórmio.

A água, portanto, é uma substância que não apresenta variações de temperatura facilmente, ou seja, é necessário uma grande quantidade de energia para fazer a temperatura da água subir. Esta é uma das características da água (elevado calor específico) que faz com que ela funcione como um excelente moderador de temperatura.

Além do calor específico, os altos pontos de fusão e de congelamento da água também têm um papel importante na capacidade de moderar as variações térmicas desempenhadas por essa substância.

Quando está no estado sólido (gelo), a água requer muito mais energia para derreter (voltar ao estado líquido) do que outras substâncias de massa molecular semelhante. Isso acontece porque o **PONTO DE FUSÃO** da água é alto.

Já quando queremos passar a água do estado líquido para o sólido (processo inverso), uma grande quantidade de energia deve ser perdida para que a água congele. Assim como o ponto de fusão, o **PONTO DE CONGELAMENTO** da água também é alto.

PONTO DE FUSÃO

É o ponto (temperatura) em que a água passa do estado sólido para o líquido, isto é, derrete.

PONTO DE CONGELAMENTO

É o ponto (temperatura) em que a água passa do estado líquido para o sólido, ou seja, congela.

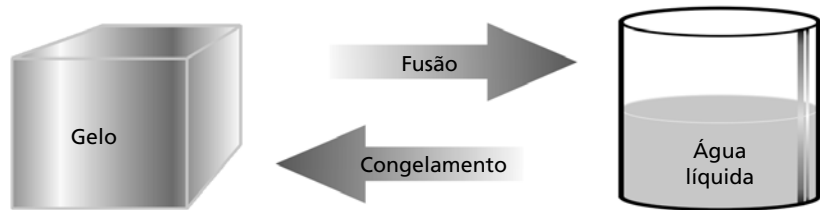



Figura 2.2: Quando a água líquida congela, o processo é chamado congelamento; quando o gelo derrete, o processo é denominado fusão.

As três propriedades da água que você viu até o momento (calor específico, ponto de fusão e ponto de congelamento) tornam-se muito importantes biologicamente, visto que muitas reações químicas que ocorrem dentro das células liberam energia sob a forma de calor, e esse calor precisa ser absorvido por "algo" que não permita que a temperatura do corpo suba. A Atividade 1 vai ajudá-lo a entender isso melhor.

ATIVIDADE

1. Conceituando calor específico

Foto: Richard S.

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 504143

Joana é mãe de um bebê de oito meses que se alimenta apenas de mingaus, os quais recebe pela mamadeira.

Um dia, Joana, distraída, não se deu conta do horário e se atrasou para preparar a refeição de seu filho. A criança, com fome, começou a chorar desesperadamente; Joana não sabia o que fazer, pois mingau era a única coisa que o bebê comia e, embora ela já tivesse acabado de preparar, o alimento estava muito quente para ser dado a seu filho.

Para esfriar o mingau, Joana começou a banhar a mamadeira em água corrente, ao mesmo tempo que falava com uma amiga ao telefone, perguntando por uma sugestão de como resolver a situação mais rapidamente.

Emília, amiga de Joana, sugeriu que, em vez de banhar a mamadeira em água, ela o fizesse em álcool, pois o álcool era mais refrescante e iria esfriar o mingau mais rápido.

O que Joana deve fazer para ter o mingau de seu filho pronto mais rapidamente: aceitar a sugestão da amiga ou continuar procedendo da maneira que estava antes do telefonema (banhando a mamadeira em água corrente)? Justifique sua resposta com base no que aprendeu nesta aula (consulte a **Tabela 2.1** para obter informações adicionais).

____

____

____

____

____

____

RESPOSTA COMENTADA

Aplicar o conceito de calor específico é o primeiro objetivo que você deve alcançar nesta aula, e você provavelmente o fez não apenas por esta atividade, mas pela análise da ***Tabela 2.1*** *no texto da aula. Observando novamente a tabela, você pôde perceber que o calor específico da água é maior do que o do etanol. Significa que a água precisa de mais calor para ter sua temperatura elevada do que a mesma quantidade de álcool necessita. Quando queremos esfriar uma substância, é melhor a colocarmos em contato com outra que absorva bastante calor e não sofra alteração de temperatura facilmente. Por quê? A resposta é simples: colocar a mamadeira quente em contato com o etanol iria esquentar muito o álcool e as trocas de calor de seu interesse (passagem de calor da mamadeira para o álcool) iriam parar de acontecer com a mamadeira ainda bem quente. Já quando estamos utilizando uma substância como a água, o equilíbrio térmico (temperatura igual para a mamadeira e para a água) acontece após a água ter absorvido bastante calor da mamadeira, ajudando a esfriar o mingau da criança mais eficientemente. Considerando, além disso, que Joana estava utilizando água corrente (sempre saindo fria da torneira, isto é, não ficando mais aquecida pelo contato com um material quente e permanecendo nesta situação), mais acertada ainda era a maneira como estava procedendo. Portanto, ela não deve parar de colocar a mamadeira na água para colocá-la para esfriar no álcool.*

Você pode achar que a quantidade de calor liberado na quebra de uma molécula, por exemplo, é muito pequena. Mas lembre-se de que, a todo instante, ocorrem milhares ou milhões de reações no interior de uma célula ou de um organismo. Assim, é preciso que esse calor gerado seja absorvido e que não aconteça um aumento excessivo da temperatura do organismo. Já concluiu o que acontece?

O calor gerado nas reações químicas dos organismos é absorvido pela água que, dessa maneira, evita o aumento excessivo da temperatura desses seres. Caso a água não fosse capaz de absorver a grande quantidade de calor liberada nas reações, as temperaturas dos meios intra e extracelular aumentariam, causando danos como perda de atividade de proteínas, dentre outros.

Os problemas da febre

Foto: Sanja Gjnero

www.sxc.hu
Cód.387115

Provavelmente, você já teve febre alta (em torno de 40°C) e ouviu as pessoas ao redor dizendo que isso era preocupante e que o aumento da temperatura corporal devia ser rapidamente controlado e revertido. Mas você sabe por que a febre é um problema para o nosso corpo?

O nosso organismo é formado por uma série de moléculas orgânicas, as biomoléculas (tema da aula passada). Dentre as biomoléculas, você viu, há a classe das proteínas.

As proteínas são moléculas fundamentais no nosso organismo. Algumas delas têm função estrutural, participando da composição das nossas células, outras têm função de **CATALISADORAS** de reações químicas. As proteínas, independente de que função apresentem, têm um arranjo de sua cadeia que é montado de acordo com as interações que seus átomos realizam uns com os outros.

CATALISADORES

Um catalisador é uma substância capaz de modificar a velocidade de acontecimento de uma reação química sem sofrer uma modificação permanente na sua estrutura.

Uma mesma cadeia formadora de uma proteína (representada em 1) pode assumir formas (arranjos) diferentes de acordo com as interações que os componentes dessa cadeia realizam uns com os outros, conforme você pode ver em 2, 3 e 4.

Sobre a estrutura de uma proteína e como ela é mantida, você vai aprender daqui a algumas aulas, nesta mesma disciplina. Por enquanto, é importante que você saiba que essa estrutura, fundamental para que a proteína execute sua função dentro do organismo corretamente, é abalada por alterações de temperatura. Em torno de 37°C, que é a temperatura normal do nosso corpo, as proteínas estruturais estão montadas corretamente e as proteínas que atuam como catalisadores estão trabalhando na velocidade máxima. Abaixo dessa temperatura, a velocidade das reações é diminuída; acima, estas proteínas começam a perder a estrutura que lhes proporciona a atividade catalítica.
Assim, quando estamos com febre de 40°C, diversas proteínas essenciais para o bom funcionamento do nosso organismo começam a sofrer graves prejuízos. É por isso que, quando estamos com febre alta, devemos nos preocupar...

Você já viu como a água, em virtude do seu alto calor específico, absorve o calor liberado pelas reações químicas. No entanto, essa não é a única propriedade dessa substância que contribui para que ela seja um excelente moderador de mudanças de temperatura. Veja mais propriedades no tópico seguinte!

Como o suor refresca?

Uma das características mais marcantes de aves e mamíferos é o fato de que os membros desses dois grupos serem capazes de controlar constantemente a sua temperatura corporal.

Falando mais especificamente dos mamíferos (e "puxando a brasa" para os seres humanos), o suor é o exemplo mais conhecido de uma forma de exercer esse controle.

CALOR DE VAPORIZAÇÃO

Quantidade de energia necessária para fazer uma substância passar do estado líquido para o gasoso.

Isso acontece porque, além de alto calor específico, alto ponto de fusão e de congelamento, a água também apresenta um alto **CALOR DE VAPORIZAÇÃO**, ou seja, necessita de muita energia para evaporar. Veja na **Tabela 2.2** a comparação entre as propriedades da água e de outros compostos.

Tabela 2.2: Comparação entre os pontos de fusão, de ebulição e do calor de vaporização da água com outras substâncias

	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Calor de vaporização (cal/g)
Água	0	100	2260
Metanol (CH_3OH)	-98	65	1100
Etanol (CH_3CH_2OH)	-117	78	854
Propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$)	-127	97	687
Butanol ($CH_3(CH_2)_2CH_2OH$)	-90	117	590
Acetona (CH_3COCH_3)	-95	56	523
Hexano ($CH_3(CH_2)_4CH_3$)	-98	69	423
Benzeno (C_6H_6)	6	80	394
Butano ($CH_3(CH_2)_2CH_3$)	-135	-0,5	381
Clorofórmio ($CHCl_3$)	-63	61	247

Fonte: D.L., Nelson e M.M., Cox (2000).
Lehninger, *Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, NY.

Assim, quando suamos, estamos colocando água na superfície do nosso corpo para que esta evapore. Para sofrer esta mudança de estado, é necessária uma grande quantidade de energia (calor), que é absorvida do nosso corpo. Portanto, para evaporar, o suor absorve muito calor do corpo, resfriando-o e auxiliando na manutenção da sua temperatura constante.

Para ficar mais claro, pense em uma pessoa que está praticando esporte, por exemplo, corrida. Para realizar esta atividade, milhares de reações químicas estão acontecendo no seu organismo para promover a contração das fibras musculares, o aumento dos batimentos cardíacos, da freqüência respiratória, dentre outros eventos. Essas milhares de reações geram, como você viu na primeira parte da aula, energia livre na forma de calor. Este calor, para ser dissipado, conta com a participação da água: quando estamos executando uma atividade física como a corrida,

suamos bastante. A água do suor carrega consigo o calor de dentro do corpo quando evapora e impede que a nossa temperatura aumente significativamente (o que, se você leu o boxe "Os problemas da febre", já sabe ser uma questão importante).

Foto: Paolo Ferla

Figura 2.3: Atividades físicas – como a corrida – promovem o aumento da temperatura corporal. Para manter a temperatura do organismo constante, este faz uso do alto calor de vaporização da água: o suor, basicamente composto de H_2O, absorve calor da superfície da pele e leva consigo esta energia térmica quando evapora.

Fonte: www.sxc.hu
Cód.533310

HOMEOTÉRMICOS

São organismos que mantêm a temperatura corporal constante, independente das variações de temperatura do ambiente em que se encontram. Os seres humanos, por exemplo, independentemente de estarem no pólo norte ou no deserto do Saara, mantêm a temperatura do corpo em torno de 37°C.

Por que os cachorros ficam freqüentemente com a língua para fora?

Foto: Gary Chua

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 512387

Foto: Clodia Porteous

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 532397

Foto: Rezi Gurashi

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 511947

Os cachorros são, assim como nós, membros do grupo dos mamíferos e, portanto, também realizam um controle efetivo para evitar variações da temperatura corpórea (são **HOMEOTÉRMICOS**).

Nós, humanos, apresentamos na nossa epiderme uma enormidade de glândulas sudoríparas, que externalizam o suor. Este, uma vez na superfície, evapora, levando consigo grande quantidade de calor e, dessa maneira, auxilia no controle da nossa temperatura corpórea.

Os cães não apresentam grandes quantidades de glândulas sudoríparas nos seus corpos. Na verdade, essas glândulas se situam expressivamente em dois pontos: na parte inferior das patas (que fica em contato com o chão) e... na língua! É por isso que esses animais ficam constantemente com a língua para fora: é a maneira que eles têm de dissipar calor e manter sua temperatura corpórea equilibrada!

E se, em vez de pensar em um único indivíduo, abríssemos o espectro de atuação da água para o meio ambiente? Faça a atividade a seguir e veja como essa propriedade da água (alto calor de vaporização) pode influenciar na temperatura de um ambiente!

ATIVIDADE

2. Controlando a temperatura

2

"É preciso muito calor para evaporar a água (...). É por isso que a evaporação é dita como um 'processo de resfriamento" (STOWE, 1993).

No meio que nos cerca, a água é um elemento constantemente presente e que sofre, a todo tempo, transformações em seu estado físico. A água, ao evaporar, pode promover alterações na temperatura de um ambiente.
De acordo com o que você estudou nesta aula:
a. Diga o que provavelmente acontece com a temperatura de um ambiente onde há evaporação de água:

____

b. Justifique a sua resposta, mencionando a propriedade da água que participa do processo:

____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Um ambiente em que aconteceu uma alta taxa de evaporação da água provavelmente terá sua temperatura diminuída. É o fato de a água apresentar um alto calor de vaporização que justifica essa redução da temperatura: para a água passar do estado líquido para o gasoso, é necessário que ela absorva uma grande quantidade de energia térmica (calor). Assim, quando evapora, ela carrega consigo grande quantidade de energia térmica, resfriando o ambiente!

POR QUE O GELO BÓIA?

Foto: Alexandar Iotzov

Figura 2.4: Se o gelo é feito de água, por que ele bóia quando o colocamos em um copo com a mesma substância?
Fonte: www.sxc.hu
Cód. 277554

Ainda estudando as propriedades físico-químicas da água, você deve se lembrar de que aprendeu lá no Ensino Fundamental que essa substância pode atingir três estados físicos diferentes: sólido (abaixo de 0°C), líquido (em geral entre 1 e 99°C) e gasoso (acima de 100°C).

Pense no que acontece com as moléculas desta substância no primeiro estado mencionado. Já esqueceu uma garrafa cheia de água e fechada (ou uma garrafa de refrigerante ou qualquer coisa cuja base seja água) no congelador de sua casa? O que aconteceu?

Provavelmente, se você já viveu essa experiência, respondeu que a garrafa estourou. Isso aconteceu porque, quando uma determinada quantidade de água congela, ela se expande, ou seja, sofre um aumento de volume. Esse aumento de volume é provocado pelo fato de que, quando congelada, uma mesma quantidade de moléculas de água passa a ocupar um espaço maior do que quando estava no estado líquido.

Ora, a grandeza que relaciona massa (m) e volume ocupado (V), você deve se lembrar, é a densidade:

$$d = \frac{m \text{ (medida em grama – g)}}{V \text{ (medido em centímetros cúbicos – cm}^3\text{)}}$$

Definindo em palavras, densidade de um corpo/substância é a relação entre sua massa e o volume que ocupa. A água líquida, por exemplo, apresenta densidade de $1g/cm^3$, o que significa que ela necessita de um espaço de $1cm^3$ para cada grama. Uma outra substância que apresente $d = 0,5\ g/cm^3$ ocupará, com a mesma massa, o dobro do espaço.

Quanto mais alto o valor da densidade de uma substância, mais massa "cabe" em $1cm^3$. Dizendo de outra forma, substâncias com alto valor de densidade tendem a necessitar de menos volume para uma mesma massa do que substâncias que apresentam valores inferiores de densidade. É por isso que substâncias mais densas tendem a ser mais pesadas e a ficar no fundo dos recipientes, ao passo que as menos densas ficam na superfície.

Agora que você já relembrou/entendeu o que é densidade, volte à questão original deste tópico: considerando 1L de água líquida e 1L de água congelada, qual apresentará maior volume? A densidade dos dois litros (sólido e líquido) é a mesma? Qual dos dois apresenta densidade maior?

Depois de todas essas reflexões, voltemos à pergunta inicial: por que os cubos de gelo, em um copo com água, bóiam?

A água é uma substância atípica, na verdade. A maior parte das substâncias, quando são submetidas a temperaturas mais baixas, tendem a se tornar mais compactas e, portanto, mais densas. No caso da água, ocorre justamente o contrário: a água se expande (aumenta de volume) quando congela. Neste estado físico, ela é menos densa do que quando está líquida! Considerando uma mesma massa, ter volume maior proporcionará a este corpo uma densidade menor. É por ser menos denso que o gelo fica na superfície do copo com água.

O que acontece com a água para que ela mude de densidade ao congelar é assunto para a aula que vem. Por enquanto, guarde a informação de que esta variação é um fenômeno de grande importância para a vida na Terra. Tal peculiaridade da água, associada a outras propriedades como calor específico e alto ponto de fusão, faz com que, nas regiões frias do planeta, se forme uma camada de gelo na superfície dos rios e lagos, o que impede que o resto da massa d'água seja congelada pela temperatura do ambiente ao redor que, muitas vezes, é bem inferior a 0°C (temperatura de congelamento da água). Assim, essa camada de gelo acaba funcionando como um isolante térmico, preservando rios e lagos e, conseqüentemente, a vida dos organismos que ali vivem!

Ou seja, se a água não tivesse todas estas propriedades e se lagos e lagoas congelassem por completo, não haveria vida. Por quê?

Porque o calor do sol só seria suficiente para descongelar uma pequena camada de água da superfície. As camadas mais profundas ficariam congeladas, impedindo o surgimento de formas de vida nos oceanos.

ATIVIDADE

3. Já ouviu a expressão "isso é só a ponta do *iceberg*"?

Você aprendeu nesta aula que apenas uma porção pequena de água congela na superfície de lagos, lagoas e mares, formando uma espécie de "filme" de gelo que impede que o resto da água desta região seja congelada pela baixa temperatura do ambiente. O gelo, nestas situações, funciona como um isolante térmico, protegendo e garantindo a vida dos organismos que habitam esses ecossistemas.

Isso se deve a uma particularidade do comportamento da água congelada em relação à água líquida.

a. Qual é essa particularidade?

____

____

____

____

b. *Icebergs* são enormes blocos de gelo que podem ser encontrados em regiões bastante frias, geralmente bem ao norte ou bem ao sul do planeta. Eles representam um grande desafio aos

Foto: Raquel Teixeira

Figura 2.5: Iceberg na Patagônia, uma região ao sul da Argentina e do Chile conhecida pelas suas belezas naturais.
Fonte: www.sxc.hu 474181

navegadores porque apenas uma pequena parte de sua constituição está exposta na superfície. Ao ver um *iceberg*, é possível que você esteja diante de apenas 1/8 do bloco total de gelo.
Ora, se a água só congela em uma pequena espessura nas regiões frias, como justificar a presença de enormes blocos de gelo da ordem de quilômetros (o maior *iceberg* do hemisfério norte foi estimado em 13km de comprimento por 6km de largura, dos quais apenas 20m estavam expostos na superfície)?
Então, você sabe como se formam os *icebergs*?
Ficou curioso? Para saber a resposta, você pode fazer sua pesquisa na internet ou em livros/enciclopédias que tenha disponíveis.

RESPOSTA COMENTADA

Aqui, no material impresso, você só encontrará a resposta para a letra a desta atividade. Falando nela, deve ter sido fácil responder a este item se você leu com atenção o trecho da aula que explicou que, quando se congela, a água ocupa um volume maior do que quando está líquida, tornando-se menos densa. Isso explica o porquê de o gelo boiar. Além disso, como a água tem alto calor de congelamento, a parte líquida dos lagos e lagoas (abaixo da camada de gelo que se formou) não congela. Assim, a camada superficial de gelo acaba funcionando como isolante térmico na superfície de lagos/lagoas em regiões frias. Está nesta posição (superfície) porque é menos denso do que a água líquida e, portanto, bóia sobre esta!

COMO SE FORMA UMA GOTA?

Você já reparou como alguns insetos e pequenos animais são capazes de caminhar sobre a superfície de lagos/lagoas? Já notou que podemos encher um copo com água, passando um pouco da borda, sem que ela transborde? Que pequenos pingos de água tendem a formar gotas esféricas, assim como aquelas que saem das torneiras que estão pingando devagarzinho?

Foto: Taro Taylor

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 301310

Foto: Carlos Gustavo Curado

Fonte: www.sxc.hu
Cód. 47309

Figura 2.6: A tensão superficial da água é a sua propriedade que permite a formação de gotas de tal maneira compactas que pequenos corpos (como uma joaninha) não conseguem penetrar. Essa mesma característica permite que uma gota saia das torneiras de nossas casas como as vemos: compactadas de forma esférica.

Esses eventos são devidos a uma das propriedades da água, a tensão superficial. Veja o que disse um divulgador de ciências acerca deste fenômeno:

> Agora pense numa gota de água. Imagine a gota de água formando-se na boca de uma torneira. Fica suspensa, crescendo mais e mais. Finalmente, depois de atingir um certo tamanho, desprende-se da torneira e cai. Porque [...] se mantém a água na boca da torneira? É como se a água estivesse pendurada dentro de um pequeno saco elástico, como um balão. Depois, é como se o saco elástico se rompesse ou arrebentasse quando se enche de água. Não há realmente um saco à volta de uma gota de água. Mas alguma coisa devia segurar a gota. Esta "alguma coisa" – uma propriedade da água e de outros líquidos – é a chamada tensão superficial (WOLLARD, K. e SOLOMON, D., 1993).

Conforme você leu nesse pequeno trecho – e já deve ter visto algumas vezes na sua vida –, uma gota que cai da torneira o faz de maneira lenta. Parece de fato existir um "saco invisível" que vai se enchendo, até que cai.

Esse "saco invisível" é formado pela interação das moléculas da água umas com as outras (sobre forças de interação, você aprenderá mais na aula que vem). Por ora, você apenas precisa saber que um tipo possível de interação são as *forças de coesão* igualmente compartilhadas entre moléculas vizinhas, em um meio líquido. Isso é o mesmo que dizer

que uma molécula de água pode interagir com a que está ao seu lado esquerdo, direito, em cima, embaixo, em todas as direções, sempre com a mesma intensidade de força (**Figura 2.7**).

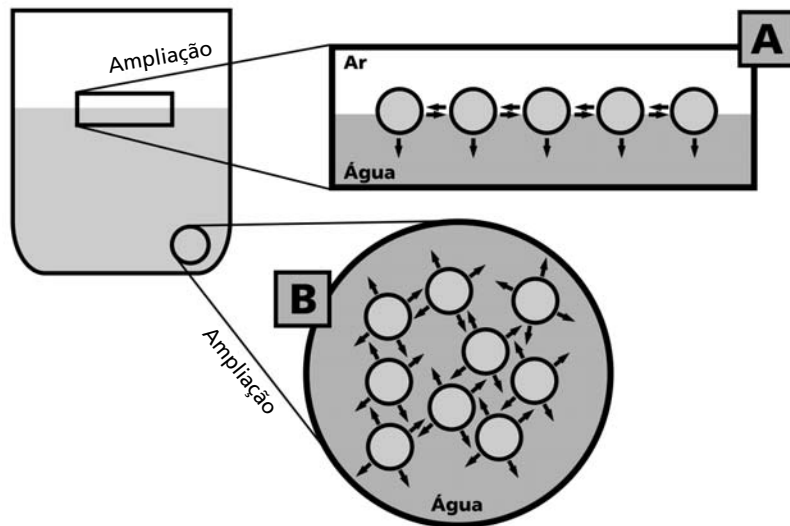



Figura 2.7: As moléculas de água na superfície de um recipiente só interagem com as moléculas que estão ao seu lado e embaixo (A), pois não há moléculas desta substância acima delas para que haja interação, e sim o ar; já no interior do líquido, as interações podem acontecer em todas as direções (B).

A tensão superficial é uma propriedade da água desencadeada pela coesão de suas moléculas, umas com as outras. A coesão é fundamental para o transporte de líquidos no interior das plantas, dentre outros fenômenos biológicos. Sobre esses assuntos, você aprenderá na aula que vem!

CONCLUSÃO

Entender as várias propriedades da água é fundamental para que adiante seja mais fácil compreender a participação desta importante molécula nos diversos processos biológicos. A maioria das reações químicas que ocorrem nos seres vivos se dá em meio aquoso e, além disso, a água, muitas vezes, pode participar diretamente de algumas dessas reações. Toda essa versatilidade é devida a tantas peculiaridades físicas e químicas dessa substância!

ATIVIDADE FINAL 4

Caracterizando tensão superficial

Esta atividade é um pouco diferente das demais que você encontrou nesta aula, pois é prática. Para realizá-la, você precisará de alguns materiais bastante simples, como:

– 1 copo de vidro;

– água;

– 1 colher de sopa de detergente;

– 1 agulha (alfinete também serve);

– 1 conta-gotas;

– 1 pinça.

Tendo em mãos esses materiais, realize a seguinte seqüência de procedimentos:

1. encha o copo com a água;

2. pegue a agulha com a pinça;

3. coloque cuidadosamente a agulha sobre a água;

Antes de continuar a experiência, responda: o que aconteceu com a agulha? Por quê?

____

____

4. Com o conta-gotas, adicione lentamente o detergente ao copo d'água. Observe o comportamento da agulha durante suas adições.

O que aconteceu com a agulha depois de você adicionar detergente ao copo d'água? Como você explicaria este fenômeno?

____

____

RESPOSTA COMENTADA

Ao realizar a primeira parte da experiência, você já atingiu o quarto objetivo desta aula, que era visualizar a tensão superficial da água. Você deve ter verificado que a agulha (ou alfinete) flutuou e se manteve na superfície da água. Isso se explica pela alta tensão superficial da água, que foi capaz de sustentar o peso do objeto, uma vez que este não era muito pesado. O que você acabou de fazer com a agulha tem enorme relação com o que alguns insetos fazem na natureza: esses pequenos animais caminham sobre as águas pelo mesmo motivo que sua agulha se manteve na superfície.

Agora, vamos além. Quando, gota a gota, você adicionou o detergente, em determinado momento deve ter observado a agulha afundar. Por quê? É simples: esse produto modifica a tensão superficial da água (reduzindo-a para cerca de 1/3 de seu valor original a 25°C), que não é mais capaz de sustentar o peso da agulha!

A tensão superficial, portanto, varia de líquido para líquido. Aqueles que apresentam uma tensão mais alta realizam interações entre suas moléculas de superfície que são mais fortes, podendo sustentar pequenos pesos. Já os que apresentam tensão mais baixa (como a água com detergente) têm esta capacidade de "sustentação" reduzida porque suas moléculas de superfície realizam interações mais fracas umas com as outras.

RESUMO

A água é uma molécula fundamental à vida por participar de diversos processos biológicos. Essa participação só é possível devido às suas propriedades.
O alto calor específico da água (quantidade de energia térmica necessária para elevar em 1°C a temperatura de 1 g de água) possibilita a esta substância participar do controle de temperatura nos organismos homeotérmicos, pois absorve o calor gerado nas reações que acontecem dentro dos organismos.
O alto calor de vaporização da água (quantidade de calor necessária para passar a água do estado líquido para vapor) também auxilia no controle de temperatura: o suor carrega consigo grande quantidade de calor para evaporar, retirando-o do corpo do indivíduo.
Para a natureza, as propriedades da água também são de grande importância, por exemplo, preservando a vida aquática dos organismos que vivem naquele ecossistema. É o caso do alto calor específico e de fusão e congelamento.
A alta tensão superficial da água, por sua vez, faz com que novos nichos ecológicos possam ser ocupados, pois a superfície de lagos/lagoas vira habitat para pequenos insetos.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na aula que vem, você continuará aprendendo algumas das propriedades da água, terminando de construir a base de conhecimentos necessária para entender a participação dessa substância em diversos processos biológicos vitais. Até lá!

A água e suas propriedades – parte 2

Meta da aula

Apresentar propriedades da água voltadas para a análise de sua molécula.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

caracterizar a estrutura da molécula de água como um dipolo;

descrever a interação de moléculas de água entre si.

Pré-requisitos

O conteúdo desta aula ficará muito mais fácil se você tiver em mente as propriedades da água abordadas na aula anterior: alto calor específico, altos pontos de congelamento, de fusão, e sua tensão superficial.

INTRODUÇÃO

Na aula passada, você viu algumas das propriedades da água que justificam a sua denominação de "líquido vital". Você viu que esta substância apresenta alto calor específico, altos pontos de fusão, de ebulição e de congelamento, alto calor de vaporização e alta tensão superficial.

Mas o que há por trás de todos esses fenômenos? Como explicar todas essas extraordinárias propriedades da água?

Na verdade, todas essas incríveis propriedades físicas (além das propriedades da água como **SOLVENTE**, das quais falaremos na próxima aula) são resultado de sua força de coesão interna. A coesão faz com que as moléculas de água estejam permanentemente ligadas entre si, e as bases dessas ligações é o que você vai aprender nesta aula.

SOLVENTE

Líquido capaz de dissolver outras substâncias.

COMO É UMA MOLÉCULA DE ÁGUA?

No começo da aula passada, você viu a representação da estrutura da molécula de água, que está apresentada novamente aqui na **Figura 3.1**:

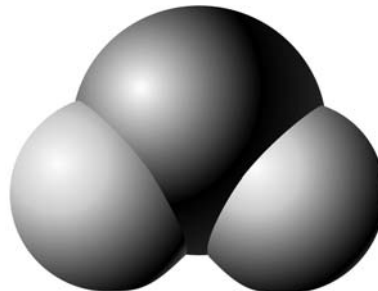



Figura 3.1: Representação da estrutura da molécula de água. Os átomos de hidrogênio estão representados pelas esferas menores; o de oxigênio, pela esfera maior.

Como você já sabe, uma molécula de água é composta por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Não é à toa que na **Figura 3.1** o hidrogênio está apresentado por esferas menores e o oxigênio por uma maior. Este desenho não está em escala, mas há uma razão para os tamanhos das esferas serem diferentes: o tamanho do átomo de hidrogênio é cerca de 16 vezes menor do que do oxigênio. O hidrogênio, na verdade, possui apenas 1 elétron para realizar ligações químicas com outros átomos.

É comum o hidrogênio compartilhar este elétron que possui quando interage com outros átomos para realizar uma ligação química e formar

moléculas. No caso da água, especificamente, os hidrogênios compartilham elétrons com o oxigênio. Por que dois hidrogênios? Simples! Porque, embora o oxigênio tenha oito elétrons, esses se encontram distribuídos de uma maneira não-estável (veja o boxe a seguir, para entender um pouco mais sobre distribuição eletrônica). Assim, para se estabilizar eletronicamente, o oxigênio precisa de mais dois elétrons, os quais ele obtém realizando ligações covalentes com os dois átomos de hidrogênio.

Como se distribuem os elétrons de um átomo?
Você viu, na Aula 1, o modelo atômico aceito pelos químicos e cientistas nos dias de hoje. Esse modelo é baseado na existência de um núcleo que é circundado por uma camada de elétrons, que ficam girando ao seu redor. Essa camada de elétrons, a eletrosfera, está dividida em sete níveis de energia diferentes, e a melhor maneira de visualizar isso talvez seja observando as camadas de uma cebola. Veja o esquema a seguir:

Foto: Carlos Sillero

Fonte: www.sxc.hu cod. 472622

Imagine que o centro da cebola que você está vendo seja o núcleo de um átomo. Em torno deste núcleo, estão várias camadas (representadas pelas camadas da cebola). Tais camadas são análogas, neste exemplo, à eletrosfera, que também é dividida em camadas (mas lembre-se de que é uma estrutura tridimensional (3D), ou seja, imagine a cebola inteira, onde o meio seria o núcleo e as camadas ao redor, a eletrosfera). Cada camada da eletrosfera tem um tamanho e uma quantidade de energia diferentes (elas estão em ordem crescente de energia: as mais externas são mais energéticas). Essas camadas foram nomeadas K, L, M, N, O, P, Q e em cada uma delas cabe uma determinada quantidade de elétrons. Os elétrons presentes em cada camada (ou nível de energia) estão distribuídos em subdivisões destas camadas, chamadas orbitais (ou subníveis de energia). Os orbitais são nomeados com as letras s, p, d, f minúsculas, que estão em ordem crescente de energia também. Observe a tabela a seguir:

Nível de energia	Camada	Número de elétrons	Orbitais conhecidos
1º	K	2	s
2º	L	8	s, p
3º	M	18	s, p, d
4º	N	32	s, p, d, f
5º	O	32	s, p, d, f
6º	P	18	s, p, d
7º	Q	8	s, p

Assim, dizer que um átomo tem um elétron (como o hidrogênio) é o mesmo que dizer que ele tem distribuição eletrônica K=1 e que este elétron está no orbital s; se dissermos que possui oito elétrons, como é o caso do oxigênio, estamos dizendo também que ele apresenta distribuição eletrônica K=2, L=6, ocupando orbitais s (onde cabem 2 elétrons) e p (onde cabem 8 elétrons). Portanto, os elétrons do oxigênio ocupam um orbital s da camada K, um orbital s da camada L e parte de um orbital p também da camada L.

Reparou que a quantidade de elétrons na última camada (camada de valência) destes dois átomos que usamos como exemplo não estão sendo ocupadas pelo máximo de elétrons possível?

Quando isso acontece, significa que o átomo não está eletronicamente estável (como é o caso dos gases nobres, as únicas espécies químicas que têm a camada de valência sempre preenchida). Um átomo não-estável deste ponto de vista, para se estabilizar, necessita fazer ligações químicas com outros átomos. Algumas vezes estas ligações acontecem por compartilhamento de elétrons, ou seja, dois átomos que precisam de um elétron para se estabilizar compartilham este elétron que têm na última camada. Nenhum perde de fato os elétrons que tem, mas se "beneficia" do elétron que o outro átomo tem para se estabilizar.

Na molécula de água, o oxigênio e o hidrogênio compartilham um par eletrônico. Como o oxigênio precisa de dois elétrons para completar sua camada de valência, ele faz ligação com dois hidrogênios.

ELETRONEGATIVIDADE

Força que um átomo tem de atrair elétrons para si. Na tabela periódica, há valores de eletronegatividade, que são sempre maiores à medida que os elementos químicos estão mais à direita e mais acima. O flúor, portanto, é o elemento mais eletronegativo.

Como o oxigênio possui uma **ELETRONEGATIVIDADE** maior do que a do hidrogênio, o par eletrônico compartilhado por esses dois átomos fica deslocado para mais próximo do oxigênio. Isso faz com que a molécula de água tenha, próximo ao átomo de oxigênio, uma concentração maior de cargas negativas, ao que chamamos carga parcial negativa (δ^-). Sobre os átomos de hidrogênio, que tiveram seus elétrons ligeiramente deslocados da direção do oxigênio, forma-se uma carga parcial positiva (δ^+). Essas cargas parciais são assim denominadas porque não são cargas de fato (não fazem com que a molécula deixe de ser neutra): os elétrons que os hidrogênios compartilharam com o oxigênio não "saíram" deles, apenas ficaram mais deslocados. Assim, a molécula de água tem uma parte mais positiva e

outra mais negativa, dando origem a dois pólos eletrônicos (por isso se diz que a molécula de água é um dipolo). Veja a representação espacial desta distribuição de cargas parciais:

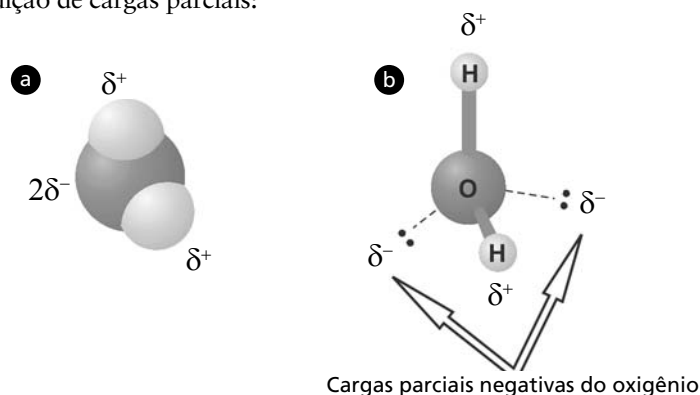



Figura 3.2: A estrutura da molécula de água, mostrando que, embora não tenha carga real (seja neutra), há duas cargas parciais (δ^- e δ^+). Em (a) está a representação com esferas, que mostra que cada hidrogênio apresenta 1 δ^+ e que o oxigênio apresenta 2 δ^-; em (b) está a representação com esferas e bastões, mostrando também que a distribuição das duas cargas parciais negativas no oxigênio se dá de tal maneira que uma fique o mais distante possível da outra.

TETRAEDRO

É uma forma espacial tridimensional constituída por quatro faces triangulares (se os quatro triângulos forem eqüiláteros, estamos diante de um tetraedro regular). Na figura, você está vendo três faces (A, B e C) deste sólido geométrico. A quarta face é a base desta pirâmide triangular.

A distribuição das cargas elétricas da molécula de água em função da organização dos pares eletrônicos é de tal forma que as cargas parciais associadas aos átomos de H e O mantêm uma posição relativa entre elas. Espacialmente, as quatro cargas parciais formam a base de uma figura chamada **TETRAEDRO**. O tetraedro é a forma geométrica que permite maior afastamento entre essas cargas parciais, o que é bom para a estabilidade da molécula (cargas iguais, quando próximas, tendem a se repelir, causando instabilidade na estrutura de uma molécula).

Observe a estrutura da molécula da água apresentada na **Figura 3.3**.

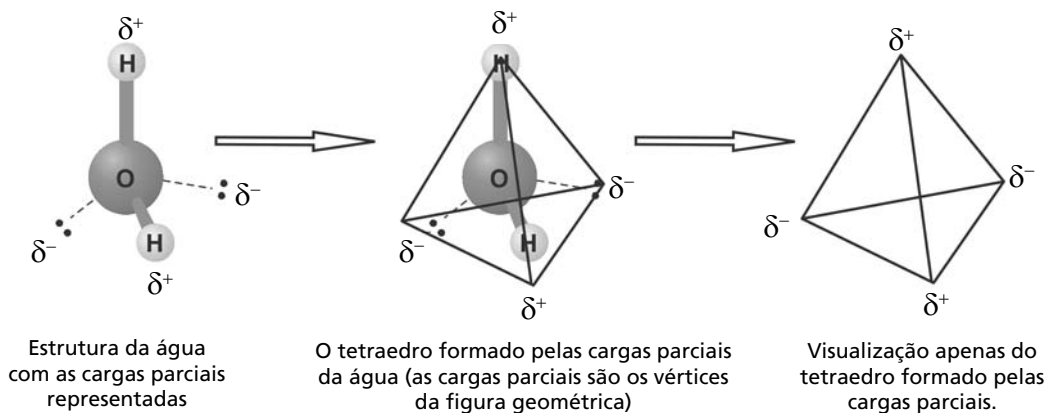



Figura 3.3: Espacialmente, na molécula de água, os pares eletrônicos se organizam dando origem a um tetraedro cujos vértices são exatamente as cargas parciais.

As cargas parciais positivas se localizam nos átomos de hidrogênio, porque são geradas pela ausência dos elétrons que estão deslocados para a nuvem eletrônica do oxigênio. Como só há uma carga em cada átomo de hidrogênio, não há repulsão de cargas em um mesmo átomo e a δ^+ se situa sobre os átomos de H. Resumindo, nas cargas parciais positivas (que coincidem com os átomos de hidrogênio) se encontram dois dos vértices deste tetraedro.

ANGSTRON (Å)

É uma unidade métrica. Veja as relações:

- 1 mm = 0,001 m
- 1 µm = 0,001 mm = 0,000001 m
- 1 nm = 0,001 mm = 0,000001 mm = 0,000000001 m
- 1 Å = 10 nm = 0,0000000001 m

O oxigênio, por sua vez, é um único átomo concentrando duas cargas parciais negativas, que tendem a se repelir. O compartilhamento de elétrons entre o hidrogênio e o oxigênio acontece de tal maneira que os elétrons das cargas parciais negativas podem se distribuir para ficarem distantes. Esta distribuição forma, então, os outros dois vértices do tetraedro.

Na molécula de água, a distância entre os átomos de hidrogênio e o oxigênio é de 0,958 **Å**, formando um ângulo H-O-H de 104,5°, bem próximo do valor do ângulo de um tetraedro perfeito (109,5°).

A geometria das moléculas

Para compreendermos por que certas geometrias são observadas comumente em moléculas, devemos ter em mente que somente dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital. Os elétrons dos diferentes orbitais ocupados se repelem, e o arranjo mais favorável no espaço tridimensional será aquele no qual os orbitais estiverem o mais afastados possível.

Linear	Trigonal plana	Tetraédrica	Trigonal bipiramidal	Octaédrica
180°	120°	109°	90°, 120°	90°
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3

Assim, de acordo com os ângulos formados entre os orbitais para que eles se mantenham o mais afastados possível, forma-se uma figura geométrica. Para dois orbitais é a linha reta; para três, o trigonal plano; para quatro, o tetraedro regular; e para cinco, a bipirâmide trigonal.

!

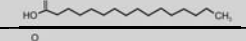
Resumindo...
O núcleo do átomo de oxigênio atrai seus elétrons mais fortemente do que o núcleo do átomo de hidrogênio, porque o oxigênio é mais eletronegativo que o hidrogênio. Por causa da grande diferença de eletronegatividade, os elétrons compartilhados entre o hidrogênio e o oxigênio se localizam mais próximos ao átomo de oxigênio. Esta diferença na distribuição dos elétrons resulta em dois pólos elétricos na molécula de água, um em cada ligação H-O.

ATIVIDADE

1. Caracterizando a estrutura da água

A água, por si só, não é capaz de remover certos tipos de sujeira como, por exemplo, restos de óleo.

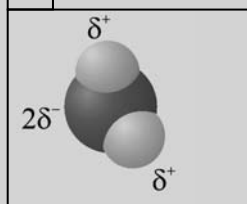
A afirmação que você acabou de ler não é novidade para qualquer pessoa que já tenha lavado louças. Quando estamos executando essa atividade doméstica tão comum, contamos com o auxílio de um sabão (em geral, detergente) para remover as sujeiras que a água não foi capaz de tirar.

Analise as informações 1, 2 e 3. Com base no que você aprendeu sobre estrutura da molécula de água nesta aula:

a. Explique por que a água não remove gorduras comuns como as presentes no óleo de soja.

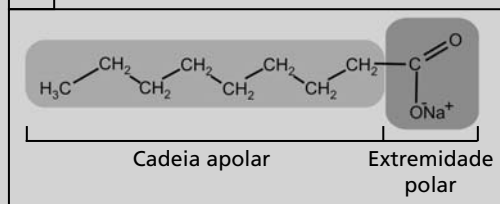
____
____
____
____

b. Proponha uma hipótese que explique o papel do detergente na remoção de gorduras.

____
____
____
____
____
____

1 Estrutura da água

2 Estrutura de Lipídeos

Ácido Graxo	Estrutura do Ácido Graxo	Caráter
Ácido Linoleico		Apolar
Ácido Linolênico		Apolar
Ácido Oleico		Apolar
Ácido Palmítico		Apolar
Ácido Esteárico		Apolar

3 Estrutura de um detergente

RESPOSTA COMENTADA

Como você viu nesta aula – e novamente ilustrado no item 1 –, a água tem uma estrutura polar, caracterizada pela existência de dois pólos, um positivo e outro negativo (por isso, inclusive, se diz que a água é um dipolo). Estes pólos são gerados porque o oxigênio é mais eletronegativo do que o hidrogênio e acaba atraindo os elétrons que compartilha com este átomo mais fortemente, deslocando a nuvem eletrônica. Assim, o oxigênio fica com duas cargas parciais negativas ($2\delta^-$), e cada hidrogênio com uma carga parcial positiva (δ^+).

Ora, você já sabe que óleo e água não se misturam, e deve desconfiar também do porquê disso. A água é uma molécula polar, ao passo que os lipídeos (gorduras) são apolares. Sendo diferentes deste ponto de vista, estas duas moléculas não são capazes de interagir. Como a água tiraria as gorduras, se não é capaz de interagir com elas?

Para lavar louças e resolver o problema de interação entre água e óleo, é preciso uma molécula que seja capaz de se "comunicar" com ambos: o detergente. Este produto, por apresentar uma cabeça polar, é capaz de interagir com a água; sua cauda apolar se liga aos lipídeos. É desta forma que ele faz uma espécie de "ponte" entre os dois compostos e facilita a remoção da sujeira dos pratos e copos de nossas cozinhas!

Só por curiosidade, saiba que moléculas como o detergente, com uma parte polar e outra apolar, são chamadas de anfipáticas.

INTERAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS DE ÁGUA – AS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO (H)

Como você viu, a água é uma molécula polar, por causa das cargas parciais geradas na ligação de seus átomos (oxigênio e hidrogênio). Você pode tentar entender essa polaridade como uma força de atração por outras moléculas que também sejam polares. Por exemplo, se a carga parcial positiva de uma molécula de água encontrar uma carga parcial negativa de outra molécula, provavelmente estas duas vão estabelecer uma interação.

Quando duas moléculas de água interagem, esta interação é chamada ligação de hidrogênio. Uma ligação de hidrogênio, portanto, é uma atração eletrostática entre um átomo de oxigênio de uma molécula de água e um átomo de hidrogênio de outra (**Figura 3.4**).

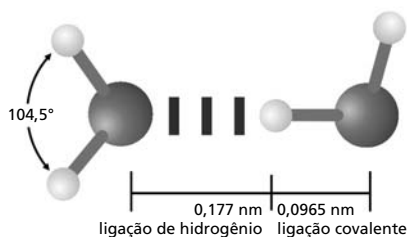



Figura 3.4: Ligação de hidrogênio (representada pelas três barras verticais entre as duas moléculas de água): interação intermolecular. Acontece entre o oxigênio de uma molécula de água e um hidrogênio de outra molécula, e é possibilitada pela existência de pólos positivo e negativo na estrutura da água.

A energia de uma ligação de hidrogênio é pequena (20 kJ/mol), quando comparada à energia de uma ligação covalente (por exemplo, 460 kJ/mol para a ligação O-H ou 348 kJ/mol para a ligação C-C). Isso significa que esta interação poderia ser considerada fraca e facilmente rompível. Entretanto, o arranjo quase tetraédrico dos orbitais ao redor do átomo de oxigênio permite que cada molécula de água possa formar até quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas, de forma que a soma das energias confere uma enorme coesão à água.

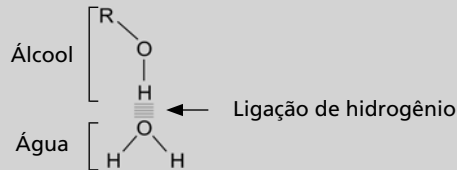
Assim, são as ligações de hidrogênio que, em última análise, fornecem à água a coesão necessária para ela apresentar uma propriedade que você estudou na aula passada: a tensão superficial. Isso nos dá a noção de o quanto esse tipo de interação intermolecular é importante na natureza.

!

Ligações de hidrogênio em todo lugar...
As ligações de hidrogênio não são formadas exclusivamente entre moléculas de água. Uma molécula de água pode formar ligação de hidrogênio com uma outra substância, como o álcool, por exemplo:

Álcool

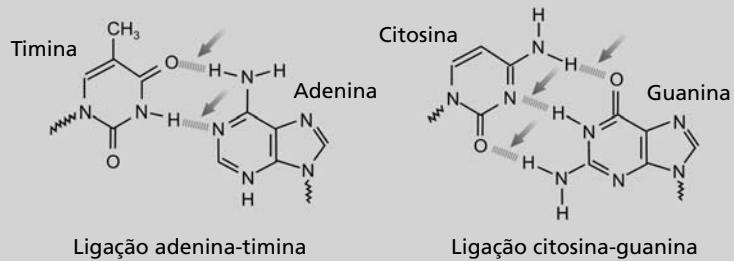
Água

Ligação de hidrogênio

Esse tipo de ligação intermolecular também pode ocorrer sem que a água esteja envolvida. As bases nitrogenadas do DNA se ligam umas às outras por meio de ligações de hidrogênio, e é dessa maneira que temos a complementaridade das bases: a adenina se liga à timina porque essas duas moléculas fazem duas pontes de H; a citosina se liga à guanina, pois essas duas bases fazem três pontes de H. Veja a figura a seguir, que mostra essa ligação dos pares de base. As pontes de H estão indicadas com setas:

Timina — Adenina

Ligação adenina-timina

Citosina — Guanina

Ligação citosina-guanina

Então, como saber quando estamos diante de moléculas que podem formar ligações de hidrogênio ou não? A regra é simples: todas as vezes que houver uma substância polar onde houver um hidrogênio com carga parcial positiva, haverá chance de se formarem uma ponte de H, o que pode se concretizar se a outra substância em questão tiver cargas parciais negativas sobre os átomos de oxigênio, nitrogênio ou flúor.
Ficou curioso para saber por que especificamente estes três? Lembra que falamos que eletronegatividade é a capacidade de um átomo atrair elétrons para si? Então! Flúor, oxigênio e nitrogênio são os átomos mais eletronegativos que existem e, portanto, aqueles que dão origem a cargas parciais negativas "mais fortes" (por deslocar mais fortemente a nuvem eletrônica para si). Em sistemas biológicos, vale ressaltar, as pontes de H serão formadas com F, O e N.

ATIVIDADE

2. Explicando a coesão da água

Leia o texto a seguir:

O transporte de água nos vegetais é um exemplo de como a coesão desta substância favorece os processos biológicos. A coesão entre as moléculas permite que uma estreita coluna de água se sustente no interior dos vasos dos vegetais, de maneira contínua, desde a raiz até suas folhas, as quais podem estar a mais de 100m de altura. *Como as moléculas de água estão todas "ligadas"*, a evaporação nas folhas acaba por exercer uma tração (força) que faz com que a coluna inteira de água suba, em resposta à saída das moléculas localizadas mais acima.

Explique, com base no que você aprendeu nesta aula até agora, a frase destacada, descrevendo que tipo de ligação é este a que ela se refere ("ligação" entre moléculas de água – intermolecular).

____
____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Explicar como as moléculas da coluna d'água do interior de uma planta estão ligadas nada mais é do que explicar a coesão deste líquido tão vital.

Uma molécula de água apresenta uma estrutura polar, ou seja, apresenta um pólo negativo e outros dois positivos. Isso acontece, como você deve ter explicado na Atividade 1, por causa do deslocamento da nuvem eletrônica para mais próximo do átomo de oxigênio. Cargas parciais positivas do hidrogênio de uma molécula podem interagir com cargas parciais negativas do oxigênio de outra molécula de água. Esta interação é chamada de ligação de hidrogênio.

São as ligações de hidrogênio, portanto, que "ligam" uma molécula de água à outra e promovem a coesão deste líquido, propriedade fundamental para seu transporte no interior das plantas.

CONSEQÜÊNCIAS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Quando a água congela...

Você acabou de aprender que cada molécula de água pode formar até quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. Mas será que é sempre isso que acontece?

Na verdade, nem sempre. À temperatura ambiente, a energia cinética (ver boxe a seguir) de cada molécula de água é da mesma ordem de grandeza daquela necessária para quebrar uma ligação de hidrogênio. Embora em um determinado momento todas as moléculas de água estejam ligadas entre si por ligações de hidrogênio, o tempo de vida destas ligações é menor do que 10^{-9} segundos, de forma que estas ligações estão constantemente se formando e se desfazendo. Nessas condições, cada molécula de água forma, em média, 3,4 ligações de hidrogênio.

!

O que é energia cinética?
É a energia associada ao movimento de um corpo. As moléculas, assim como os átomos, estão em constante movimento e, por isso, possuem uma determinada quantidade de energia que advém desse comportamento. No caso da água e da maior parte das moléculas, conforme há aumento de temperatura, há aumento da velocidade de movimento das moléculas e, portanto, de sua energia cinética.

Quando a água congela – e há menos movimento entre as moléculas –, cada molécula de água passa a formar ligações de hidrogênio com outras quatro. Isto resulta em uma estrutura bastante organizada e aberta, como mostrado na **Figura 3.5** e detalhada na **Figura 3.6**.

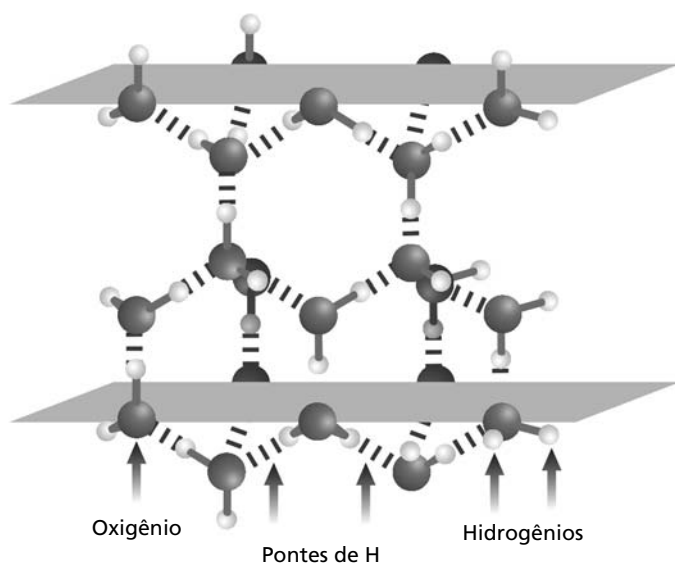



Figura 3.5: A estrutura da água congelada é mais organizada do que a da água líquida. Isso se deve a um maior número de ligações de hidrogênio (4) formadas entre as moléculas. Esse grau de organização mais alto faz com que a água congelada seja estruturada de maneira mais aberta, o que explica seu aumento de volume!

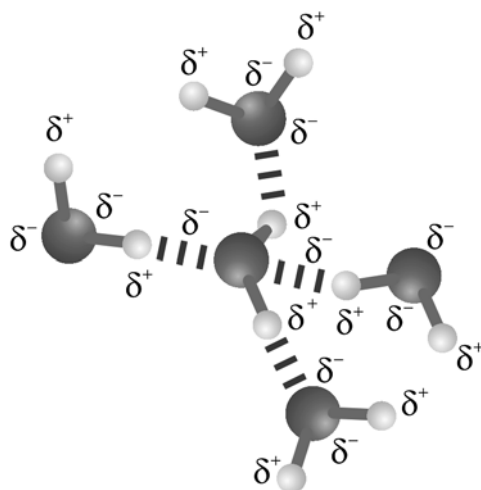



Figura 3.6: Uma molécula de água possui quatro cargas parciais. No gelo, estas quatro cargas estão interagindo com cargas parciais de outras moléculas de água ao mesmo tempo, dando origem a uma estrutura altamente organizada como a que você viu na **Figura 3.5**. A finalidade desta figura é mostrar como isso acontece.

É por isso que temos a expansão da água quando ela congela e sua conseqüente alteração de densidade. Só para lembrar, como você viu na aula passada, o aumento de volume de uma mesma massa diminui a densidade. Enquanto a densidade da água líquida é de 1 g/mL, a densidade do gelo é de 0,92 g/mL. E assim chegamos à explicação molecular de por que o gelo flutua!

Quando o gelo derrete...

Foto: JWilsher

Figura 3.7: Em relação a outras substâncias de peso molecular semelhante, é alta a temperatura em que a água passa do estado sólido para o líquido. Por isso é que se diz que esta substância tem um alto ponto de fusão.
Fonte: www.sxc.hu cód 523872

Você deve estar se perguntando como justificar o alto ponto de fusão da água, uma vez que a diferença entre o número de ligações de hidrogênio na água líquida (3,4) e no gelo (4,0) é pequena.

A explicação para este fenômeno está no fato de que existe um enorme número de ligações de hidrogênio, já que todas as moléculas de água estão ligadas entre si. A quebra de parte dessas pontes acaba por requerer uma grande quantidade de energia, explicando o alto ponto de fusão da água.

Curiosidades...
1.O calor de fusão do gelo, energia necessária para transformar determinada quantidade de gelo em água, corresponde a aproximadamente 15% da energia necessária para transformar esta mesma quantidade de gelo diretamente em gás, ou seja, sua sublimação. Como no vapor não existem ligações de hidrogênio, podemos concluir que a água líquida apresenta apenas 15% menos ligações de hidrogênio que a água no estado sólido.

2.Uma substância com peso molecular semelhante ao da água, o metano (CH_4), tem o seu ponto de ebulição (passagem do estado líquido para o gasoso) em 161,6°C. Isso significa que esta substância vira gás a uma temperatura 261,6°C menor do que a água. Provavelmente, isso acontece porque o metano é uma substância incapaz de formar pontes de H. Essas ligações intermoleculares, presentes entre moléculas de água, requerem mais energia para serem quebradas e permitirem a passagem da água para o estado gasoso.

CONCLUSÃO

A importância da água como líquido vital está diretamente associada às suas propriedades físico-químicas. Coesão, altos pontos de fusão e ebulição, dentre outras, são propriedades que se devem ao fato de a estrutura da molécula de água proporcionar a formação de interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio, portanto, são responsáveis por a água ser tão fundamental aos sistemas biológicos como, de fato, é.

Sobre ligações de hidrogênio...

Esta atividade é do tipo "rapidinha", para você verificar se tudo o que aprendeu até agora sobre ligações de hidrogênio ficou realmente claro. Ela integra todos os conteúdos desta aula e é importante que você tente realizá-la sem consultar o texto da aula, pois só assim saberá o quanto os conceitos estão fixados. Em seguida, leia a resposta e, caso tenham restado dúvidas, e só aí, retorne ao conteúdo da aula para saná-las.
A seguir, há cinco sentenças que caracterizam as interações do tipo ligações de hidrogênio. Nestas sentenças, há lacunas que devem ser preenchidas com uma das palavras entre parênteses. Mãos à obra?
a. Ligações de hidrogênio são ligações muito mais ______ (fracas/ fortes) do que ligações covalentes.

b. As ligações de hidrogênio são responsáveis pelo ponto de ebulição extremamente ______ (alto/ baixo) da água.

c. Ligações de hidrogênio são interações intermoleculares que acontecem entre o _____________ (hidrogênio/ oxigênio) de uma molécula de água e um átomo de _________ (hidrogênio/ oxigênio) de outra molécula da mesma substância.

d. Na água líquida, cada ligação de hidrogênio "existe" por períodos de tempo ___________ (longos/ curtos).

e. Na água líquida, há __________ (mais/ menos) ligações de hidrogênio do que no gelo.

RESPOSTA COMENTADA

a. As ligações covalentes são interações entre os átomos com compartilhamento de elétrons, ao passo que as ligações de hidrogênio são interações entre as cargas parciais das moléculas. Este último tipo de ligação, portanto, é muito mais fraca do que as ligações covalentes.

b. Na água no estado gasoso, as moléculas estão bastante dispersas, de tal maneira que não há ligações de hidrogênio entre elas. Para fazer a água passar do estado líquido para o gasoso, portanto, é necessário quebrar todas as ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas desta substância, o que requer uma grande quantidade de energia. Esta energia vem do calor, fazendo com que a temperatura (ponto) para evaporar a água seja bastante elevada.

c. As ligações de hidrogênio entre moléculas de água são formadas sempre entre o hidrogênio de uma molécula com o oxigênio de outra. Se você marcou oxigênio na primeira lacuna e hidrogênio na segunda, acertou também! O importante é não achar que as pontes de H se formam somente entre átomos de hidrogênio. Justamente o contrário, elas se formam quando há cargas parciais contrárias (positivas e negativas) para interagir.

d. As moléculas de água possuem movimento próprio e realizam este movimento o tempo todo. Esta movimentação gera uma energia cinética que é capaz de quebrar pontes de H o tempo todo, as quais se refazem porque são favorecidas pela estrutura da molécula de água. O tempo de vida aproximado de uma ligação de hidrogênio é muito curto, da ordem de 10^{-9} *segundos.*

e. Uma molécula de água possui quatro cargas parciais: duas positivas e duas negativas. Assim, é possível que ela interaja com quatro moléculas ao mesmo tempo. O "pulo do gato" está no fato de que isso só acontece em uma estrutura de mais baixa energia cinética e maior grau de organização: o gelo. No gelo, sempre encontraremos 4 pontes de H para cada molécula de água; na água líquida, cada molécula de água interage ora com três ora com quatro outras moléculas da mesma substância e, portanto, faz menos pontes de H do que o gelo.

RESUMO

As propriedades da água que você viu na aula passada são parte das justificativas para que vejamos a água como o líquido vital. Molecularmente falando, grande parte dessas propriedades se devem ao tipo de interação que uma molécula de água realiza com outras moléculas da mesma substância.

As interações entre as moléculas de água são do tipo ligações de hidrogênio e só são possíveis porque a água é um dipolo. As ligações de hidrogênio se formam quando as cargas parciais positivas (que estão sobre os hidrogênios) de uma molécula de água interagem com cargas parciais negativas de outra molécula de H_2O. Este tipo de ligação tem uma energia menor do que a das ligações covalentes e, portanto, pode ser mais facilmente desfeita (precisa de menos energia para ser rompida). A força das ligações de hidrogênio vem da grande quantidade delas, que estão presentes entre as moléculas de água (uma molécula de água possui quatro cargas parciais e, portanto, pode interagir com, no máximo, quatro outras moléculas da mesma substância).

Esta grande quantidade de pontes de H no gelo é que faz com que ele tenha um alto ponto de fusão (precise de muito calor para derreter – desmanchar as pontes de H); além disso, as pontes de H também são responsáveis pelo alto calor de vaporização (é necessária muita energia para desfazê-las) e pela coesão da água, por manter as moléculas ligadas umas às outras.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, você verá como as características da água que você aprendeu hoje estão envolvidas nas suas propriedades como solvente, além de saber mais sobre as soluções aquosas.

AULA 4

Soluções aquosas

Meta da aula

Apresentar o papel das propriedades da água na sua atuação como solvente.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

caracterizar solubilidade em água;

explicar a dissolução de um sal em água;

definir composto anfipático e seu comportamento em soluções aquosas;

caracterizar a solubilidade de gases em água.

Pré-requisitos

Para acompanhar bem esta aula, é necessário ter em mente o que são ligações de hidrogênio, que você aprendeu na aula passada. Nesta aula, há um breve resumo sobre o assunto, mas sugerimos, ainda assim, que você revise esse conteúdo na Aula 3.

INTRODUÇÃO

Na Aula 2, você viu uma série de propriedades peculiares à água, que nos permite entender como esta substância é fundamental para o funcionamento dos organismos vivos.

Molecularmente falando, estas propriedades da água se devem, em grande parte, à formação de ligações de hidrogênio entre suas moléculas.

As ligações de hidrogênio entre as moléculas de água são formadas devido à grande eletronegatividade do oxigênio. O núcleo deste átomo atrai fortemente os elétrons, adquirindo uma carga parcial negativa, enquanto os hidrogênios, por terem seus elétrons atraídos para mais próximo do oxigênio, passam a apresentar carga parcial positiva. Assim, o oxigênio de uma molécula de água é atraído por um hidrogênio de outra molécula de água, formando uma ligação de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio não são exclusividade das moléculas de água e podem se formar entre outras moléculas, se estas apresentarem determinadas características. Para que uma ligação de hidrogênio se forme, é necessário que haja um átomo eletronegativo e um hidrogênio covalentemente ligado a outro átomo eletronegativo. O átomo eletronegativo que funciona como ACEPTOR DE HIDROGÊNIO é geralmente o oxigênio (como no caso da água) ou o nitrogênio, possuindo ambos um par de elétrons não pareados. Estes dois átomos, portanto, são os aceptores de hidrogênio mais comuns (nas biomoléculas). Veja a **Figura 4.1**:

ACEPTOR DE HIDROGÊNIO

Átomo que vai estabelecer a interação (ponte de H) com o hidrogênio de outra molécula.

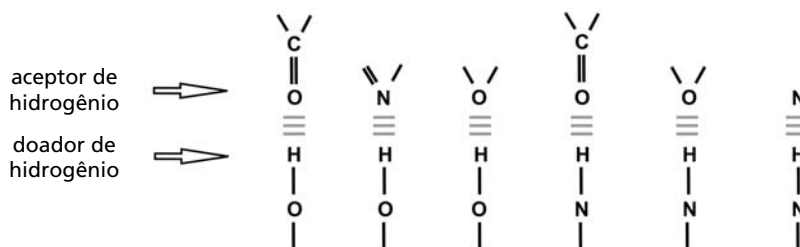



Figura 4.1: Aceptor e doador de hidrogênios na formação das interações intermoleculares do tipo pontes de H.

O hidrogênio que está na molécula doadora de hidrogênios também não precisa estar necessariamente ligado a um oxigênio, como na água. Ele pode estar ligado também a átomos de nitrogênio, conforme você viu na **Figura 4.1** (vale notar que átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono não formam ligações de hidrogênio, pois o carbono não é eletronegativo).

Já que sabemos que as ligações de hidrogênio se formam entre diversos compostos que não só a água, fica uma pergunta para dar o pontapé inicial no assunto da aula de hoje: o que acontece se misturarmos à água substâncias cujas moléculas formam ligações de hidrogênio entre si?

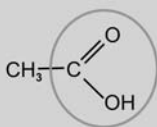
A ÁGUA COMO SOLVENTE

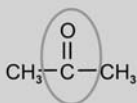
> Solvente:
> *Líquido capaz de dissolver um grande número de substâncias.*
> [Dicionário Houaiss de Língua Portuguesa]

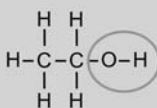
A água apresenta duas características que a tornam muito interativa quimicamente: a capacidade de fazer ligações de hidrogênio e sua própria polaridade.

Assim como a água é capaz de fazer ligações de hidrogênio entre si, ela também é capaz de realizar este tipo de interação com outras moléculas, desde que estas tenham a polaridade necessária para a formação da ponte de H. Alguns compostos orgânicos com grupamentos funcionais (veja o boxe em seguida) que apresentam polaridade, como os ácidos carboxílicos e os álcoois, podem realizar pontes de H.

O que são grupos funcionais?
Um grupo funcional é aquele que caracteriza uma classe de compostos orgânicos e que acaba por determinar suas propriedades. Esses grupos funcionais podem ser constituídos por um único átomo ou por um grupo de átomos presentes na molécula. Veja alguns exemplos:

$CH_3-C(=O)-OH$

Ácidos Carboxílicos: este grupo de compostos orgânicos é caracterizado pela presença do grupamento COOH (chamado carboxila), que você vê em destaque na figura. Este ácido carboxílico, especificamente, é o ácido acético, mais conhecido como vinagre!

$CH_3-C(=O)-CH_3$

Cetonas: são caracterizadas pela presença da carbonila, que é a ligação C=O que está destacada. Esta cetona também é bastante familiar no seu cotidiano: é a propanona ou, se preferir, a acetona (utilizada para remover esmaltes).

$H-CH_2-CH_2-O-H$

Álcoois: para ser um álcool, um composto orgânico deve apresentar o grupamento OH ligado à cadeia carbônica. O álcool destacado na figura é o etanol. O etanol é o álcool encontrado nas bebidas alcoólicas.

Veja a **Figura 4.2**.

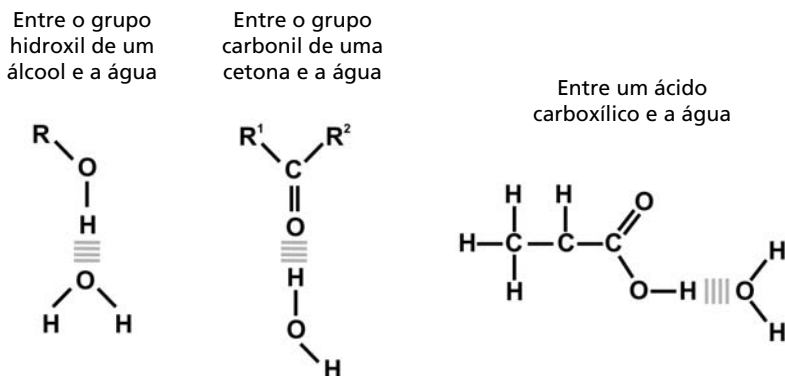



Figura 4.2: Ligações de hidrogênio entre a água e outras moléculas, como álcoois e cetonas. As letras "R" em cada molécula representam uma parte da estrutura que não está desenhada.

Como você viu na figura anterior, a água pode estabelecer ligações de hidrogênio com diversas substâncias, incluindo os álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. Curioso é se você pensar que estas substâncias podem estabelecer ligações de hidrogênio entre si.

Isso nos faz voltar à questão do final da introdução: como a água faz para interagir com substâncias que estejam unidas entre si por pontes de H?

A resposta está na competição que a água faz com as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas da substância em questão. Ela desmancha estas interações e passa, ela mesma, a interagir com o composto. Esse processo de quebra das ligações de hidrogênio que existiam entre moléculas da mesma substância e ligação da água entre essas moléculas é o que chamamos dissolver. Observe a **Figura 4.3**:

a — Em solvente apolar

b — Em água (solvente polar)

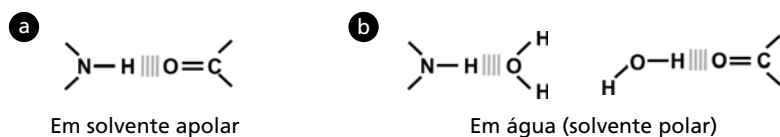



Figura 4.3: A água dissolve substâncias porque desfaz as ligações de hidrogênio que existiam. Neste exemplo, um composto, quando em solvente apolar (A), faz pontes de H com ele mesmo (uma parte da molécula com outra parte de outra molécula do mesmo composto). Na presença da água (B), este mesmo composto faz pontes de H com a água.

Um solvente apolar não possui cargas parciais para formar ligações de hidrogênio. Assim, quando em contato com ele, duas moléculas que estão aptas a realizar interações do tipo ponte de H tendem a se unir uma à outra. Já quando essas mesmas moléculas estão em contato com a água – ou seja, um composto polar –, o comportamento é diferente. Essas moléculas acabam se associando à água, o que, podemos dizer, significa que foram dissolvidas nesse solvente.

A água é capaz de dissolver um grande número de substâncias, e em maior quantidade, do que qualquer outro solvente. Por isso, é muitas vezes chamada de solvente universal.

Na verdade, as moléculas de água podem competir não só com as ligações de hidrogênio de outras substâncias, mas também com interações eletrostáticas formadas entre substâncias iônicas, o que você vai aprender ainda nesta aula. É dessa maneira que a água pode dissolver a maioria das biomoléculas, que são geralmente compostos carregados ou polares.

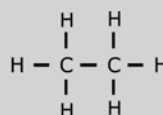
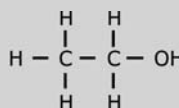
!

Todas as vezes em que temos um composto que se dissolve em água, podemos chamá-lo de hidrofílico (do grego *hydro* = água, *philo* = amigo). Por outro lado, substâncias apolares, como as gorduras (também chamadas de lipídeos), são insolúveis em água e, por isso, chamadas de hidrofóbicas (do grego *phobos* = medo, aversão).

ATIVIDADE

1. Caracterizando a solubilidade em água de um composto

Analise as informações a seguir:

1. Etano
Solubilidade em água – 4,7%
Fórmula molecular – C_2H_6

2. Etanol
Solubilidade em água – 100%
Fórmula molecular – C_2H_5O

Como você pôde verificar, estes dois compostos são bastante parecidos do ponto de vista da sua composição e fórmula estrutural. No entanto, as solubilidades que eles apresentam em água são bastante diferentes. Com base no que você aprendeu até agora, explique por que isso acontece.

____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Analisando as estruturas das moléculas de etano e etanol, você deve ter percebido que, na segunda, há uma hidroxila (OH). Este grupamento funcional, que caracteriza os álcoois, confere também polaridade a essa molécula. Uma molécula polar como o etanol pode fazer ligações de hidrogênio com a água e, por isso, apresenta uma solubilidade tão maior do que a do etano, que é apolar e não pode realizar o mesmo tipo de interação.

O QUE É CONSTANTE DIELÉTRICA?

Certamente, você já verificou a existência de compostos hidrofóbicos e hidrofílicos em sua casa. O exemplo mais simples disso envolve sal de cozinha e óleo. Enquanto o sal de cozinha (NaCl) dissolve-se facilmente em água, o mesmo não acontece com o azeite ou com o óleo.

A explicação molecular para a dissolução do sal em água tem relação com a estrutura do composto.

Os sais são mantidos juntos por forças iônicas, que são ligações entre os átomos, onde há transferência de elétrons de um para o outro. Numa ligação deste tipo, um dos átomos perde elétrons e se torna positivo (íon positivo – cátion); o outro recebe elétrons, tornando-se negativo (íon negativo – ânion). Assim se formam os íons, que são átomos ou moléculas em que sobram ou faltam elétrons na sua última camada. Quando sobram elétrons, o íon é negativo (ânion) e, quando faltam, o íon é positivo (cátion). No NaCl (cloreto de sódio), o sódio é o cátion e o cloro é o ânion.

Quando colocamos uma substância iônica em um solvente polar, ela tende a se dissociar porque os íons são atraídos pelas cargas do solvente opostas à sua carga, mesmo que elas sejam cargas parciais, como é o caso da água. Isto leva à formação de camadas concêntricas orientadas de moléculas do solvente ao redor do íon. Este íon, dessa maneira, se torna solvatado ou, se o solvente for a água, hidratado. Veja a **Figura 4.4**:

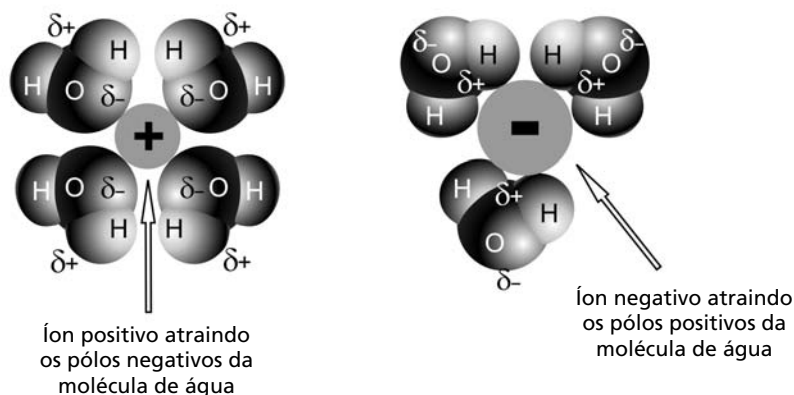



Figura 4.4: Formação de uma camada de solvatação (neste caso, hidratação) em torno dos íons em uma solução aquosa.

Assim, a água diminui a força de uma ligação eletrostática (ligação entre íons), estabilizando os íons separados. Isto é o que acontece com o cloreto de sódio, que se dissolve pela hidratação e estabilização dos íons Na^+ e Cl^-, que perdem a tendência de se associarem formando uma estrutura cristalina.

Portanto, na presença de um solvente polar (como a água), compostos iônicos se separam em íons positivos e negativos. Como cargas opostas tendem a se aproximar, mantê-las afastadas depende da capacidade do solvente em que elas estão.

Podemos medir a capacidade de um determinado solvente manter cargas opostas separadas. Esta medida depende da força e da distância entre as cargas e é chamada de constante dielétrica.

As substâncias apolares apresentam constante dielétrica bastante baixa. Já a água, não. A constante dielétrica da água a 25°C é 78,5, o que significa que a água diminui a força de uma ligação eletrostática em quase 80 vezes em relação à mesma ligação no vácuo. Este valor é um dos maiores dentre os líquidos puros. Esta é mais uma característica da água que a torna capaz de solubilizar um grande número de substâncias, reforçando a idéia de a água ser considerada um solvente universal.

ATIVIDADE

2. Como se dissolve um sal?

Alguns sais são de presença constante no nosso cotidiano e nem nos damos conta. Já teve a sensação, ao entrar no mar, de que a água estava "mais dura"? Esse conceito de dureza da água está relacionado à quantidade de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) presente nela.

O carbonato de cálcio é um sal que, às vezes, está presente em maior quantidade na água do mar, provocando em nós a sensação de que a água está "mais dura" e de que é mais difícil de se nadar nela. Este sal se encontra dissolvido na água do mar.

Falando em sais dissolvidos em água, responda

a. Como é que o $CaCO_3$ se dissolveu na água? Mencione em sua resposta o nome da propriedade físico-química da água que permite a ela estabilizar os íons Ca^{++} e CO_3^{-} separados.

____
____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

O carbonato de cálcio, assim como todo sal, se dissocia quando está em solução aquosa, dando origem ao cátion Ca^{++} *e ao ânion* CO_3^{--}*. A presença de íons de cargas opostas poderia fazer com que ânions e cátions se associassem, mas isso não acontece, graças à alta constante dielétrica da água.*

As moléculas de água, polares, acabam se ligando aos íons na polaridade oposta: os pólos positivos da água interagem com o CO3⁻⁻, e os negativos, com o Ca^{++}*. Assim, se forma em torno dos íons uma camada de soltavação, ou hidratação, que estabiliza suas cargas e permite que esses se mantenham dissolvidos na água!*

COMPOSTO ANFIPÁTICO

É mais um termo originado de palavras gregas: *amphi*, que significa "de ambos os lados"; *pathos*, que significa "paixão, afinidade". Os detergentes são um exemplo de substância anfipática: eles interagem com a água e com as gorduras, como você viu na aula passada.

DUPLA PERSONALIDADE? – OS COMPOSTOS ANFIPÁTICOS

Até agora, você viu que existem compostos polares, ou seja, com distribuição de cargas, mesmo que parciais, em sua estrutura, e os apolares, sem cargas ou grupamentos polares. Existe um outro tipo de composto que mistura essas duas propriedades, isto é, que contém em sua molécula regiões polares e regiões apolares. É conhecido como composto anfipático (**Figura 4.5.a**).

Reflita e tente responder: Como um composto anfipático reage em contato com a água? Dissolve-se como o sal de cozinha? Não se mistura como o óleo?

Quando essas substâncias se misturam à água, elas formam uma estrutura conhecida como micela (**Figura 4.5.b**). Nesta estrutura, as partes polares de cada molécula interagem com a água, enquanto as partes não polares de cada molécula não interagem.

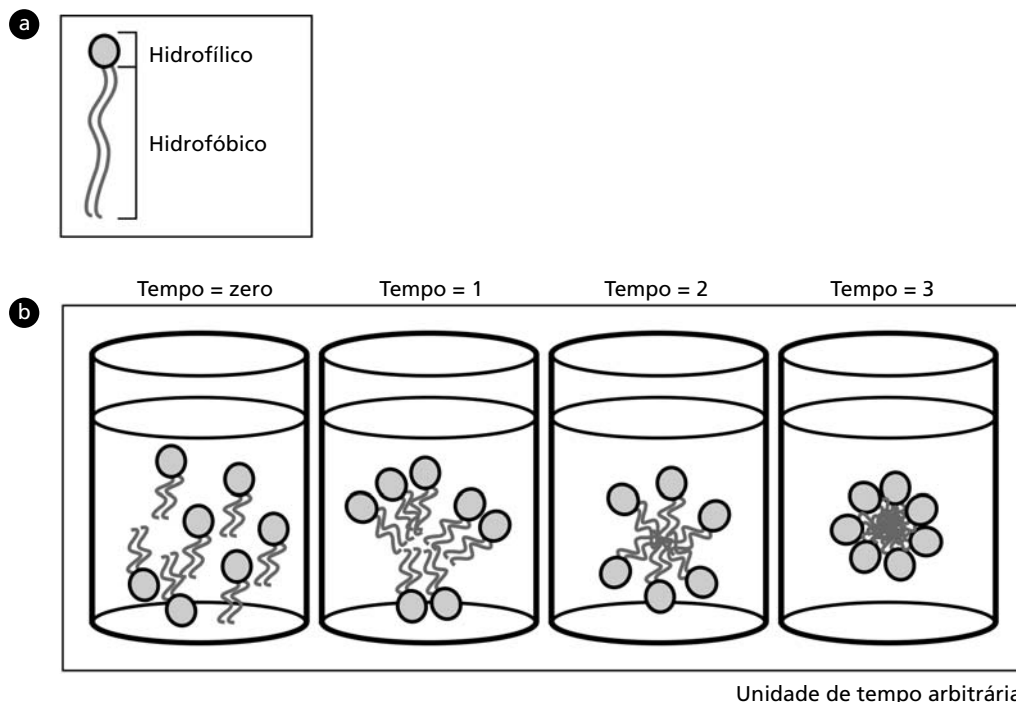



Figura 4.5: Compostos anfipáticos e seu comportamento em soluções aquosas. (a) Representação de um composto anfipático, que possui uma região polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica). (b) Comportamento de compostos anfipáticos em solução aquosa. Quando lançamos um composto anfipático em uma solução aquosa (tempo = zero), as moléculas que compõem aquela substância tenderão a se agregar por causa da parte hidrofóbica, que não interage com a água (tempo = 1). Esta agregação das moléculas acontece muito rapidamente e se dá de forma a originar estruturas redondas (tempos = 2 e 3), nas quais a parte polar está exposta ao solvente e a parte apolar está protegida no cerne. Estas estruturas são denominadas micelas.

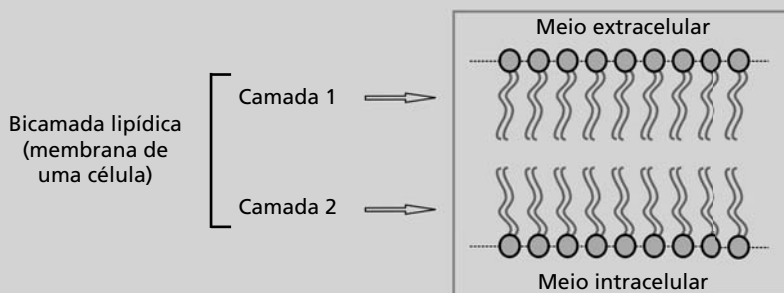
As forças que mantêm as porções não polares associadas no interior da estrutura das micelas são denominadas interações hidrofóbicas. Estas interações não se formam por uma atração natural entre as partes não polares, mas sim a partir do momento em que entram em contato com o solvente polar (no caso, a água). Esse contato com o solvente polar desestabiliza as moléculas apolares que, para se estabilizarem novamente, tendem a se excluírem desse contato, formando as micelas.

Lembra-se da atividade 1 da Aula 2? Naquela atividade você caracterizou a atuação de um detergente quando estamos tentando retirar gordura de uma determinada superfície: liga-se à gordura pela sua cauda apolar e à água pela sua cabeça polar. Os detergentes nada mais são, portanto, que compostos anfipáticos!

ATIVIDADE

3. Caracterizando compostos anfipáticos

Os lipídeos são constituídos de carbonos e hidrogênios, podendo apresentar, além das ligações simples, ligações duplas ou triplas. Estas substâncias desempenham diversos papéis nos sistemas fisiológicos, como armazenamento de energia, constituição de membranas etc.

As membranas são formadas por fosfolipídeos, que são moléculas de lipídeos associadas a um fosfato, que é uma molécula polar. Veja a estrutura de uma membrana celular, formada por uma bicamada lipídica:

Como você explica o fato de que as membranas das células, constituídas por fosfolipídeos, se mantenham estáveis ainda que expostas aos meios extracelular e intracelular, que são hidrofílicos?

____

____

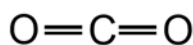
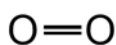
____

____

RESPOSTA COMENTADA

A bicamada lipídica é constituída por fosfolipídeos. Os fosfolipídeos são ácidos graxos (apolares) ligados a um fosfato, que é um grupamento polar. Assim, estas moléculas possuem natureza química dúbia, conhecida como anfipática. As cabeças polares (constituídas pelos fosfatos) é que ficam expostas ao meio aquoso, enquanto as caudas apolares ficam voltadas para a parte interna da bicamada, protegidas da água e constituindo um ambiente hidrofóbico.

OS GASES SE DISSOLVEM EM ÁGUA?

Embora a água possa dissolver facilmente muitas substâncias importantes para as reações biológicas, o mesmo não ocorre para alguns gases fundamentais à vida, como o gás carbônico (CO_2), o oxigênio (O_2) e o nitrogênio (N_2). Veja as estruturas dessas moléculas na **Figura 4.6**:

O=C=O Gás carbônico

O=O Gás oxigênio

N≡N Gás nitrogênio

Figura 4.6: Estruturas dos gases carbônico, oxigênio e nitrogênio. Para completar sua última camada de elétrons, o oxigênio precisa de dois elétrons, os quais compartilha com o carbono no CO_2 e com outro átomo de oxigênio no O_2. O carbono, por sua vez, é tetravalente (precisa de quatro elétrons para completar sua última camada) e, realizando duas ligações covalentes com dois átomos de oxigênio, alcança sua estabilidade eletrônica. O nitrogênio possui cinco elétrons na sua última camada, onde cabem oito. Isso significa que compartilhando três elétrons ele se torna eletronicamente estável, o que acontece no N_2 por meio do compartilhamento que ele faz com outro átomo idêntico.

Agora pare e realize a atividade a seguir, que é fundamental para que você continue aprendendo sobre a solubilidade dos gases em água, quarto objetivo que você deve alcançar nesta aula!

ATIVIDADE

4. Caracterizando a solubilidade de gases em água

Olhando para a estrutura dos gases carbônico, oxigênio e nitrogênio (**Figura 4.6**), você consegue propor uma hipótese para que a água não consiga dissolvê-los facilmente? Dicas:

1. analise a polaridade destes gases;
2. a eletronegatividade do carbono (sua capacidade de atrair elétrons) é baixa.

____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Analise primeiro os gases nitrogênio e oxigênio. Tanto o gás nitrogênio quanto o gás oxigênio se tornam eletronicamente estáveis, realizando ligações químicas com átomos idênticos. Isso faz com que não haja deslocamento da nuvem eletrônica por nenhum deles, pois ambos (em cada molécula) possuem a mesma capacidade de "puxar" elétrons para si. Assim, esses gases não têm cargas parciais – são substâncias apolares – e, portanto, muito pouco solúveis em água.

Você poderia pensar que o CO_2 possui polaridade, pois cada ligação C=O é polar. Mas a verdade é que isso não acontece. Por quê? A explicação é simples! Pense no cabo-de-guerra, aquela brincadeira em que duas crianças, cada uma em uma ponta de uma corda, fazem força para puxar a corda para si. Se as duas crianças tiverem forças idênticas, a corda não vai se deslocar em nenhum sentido, concorda? Isso é o mesmo que dizer que as forças dessas crianças se anularam.

O mesmo acontece na molécula de CO_2. Cada ligação C=O é polar, e cada oxigênio atrai os elétrons do carbono para próximo de si, ou seja, em sentidos opostos. Os dois dipolos (os negativos em cima dos oxigênios e os positivos, do carbono) formados na molécula, por serem de mesma intensidade e direção, mas em sentidos contrários, se cancelam. É por isso que o CO_2 é apolar e não se dissolve bem na água.

Na **Tabela 4.1**, podemos constatar a baixa solubilidade dos gases N_2, O_2 e CO_2, comparando-a, inclusive, com gases polares como a amônia (NH_3) e o gás sulfídrico (H_2S):

Tabela 4.1: Solubilidade de alguns gases em água

Gás	Polaridade	Solubilidade (g/l)
Nitrogênio (N_2)	Não polar	0,018 (40°C)
Oxigênio (O_2)	Não polar	0,035 (50°C)
Gás carbônico (CO_2)	Não polar	0,97 (45°C)
Amônia (NH_3)	Polar	900 (10°C)
Gás sulfídrico (H_2S)	Polar	1860 (40°C)

Fonte: DL, Nelson e MM, Cox, .
Lehninger Principles of Biochemistry, New York: Worth Publishers, 2000. p. 88.

Note que as temperaturas em que a solubilidade destes gases foi medida são diferentes. Isso porque esses dados foram retirados de experimentos diferentes.

Mesmo assim, podemos conferir que gases polares se solubilizam muito melhor em água, mesmo em temperaturas mais baixas.

Como os peixes vivem na água, se há pouco oxigênio dissolvido?

Foto: Luis Gustavo Lucena

www.sxc.hu
Cód. 516428

Foto: Luis Gustavo Lucena

www.sxc.hu
Cód. 517844

Você acabou de ver que o oxigênio, gás fundamental à maior parte das formas de vida, é pouco solúvel em água. Considerando a enormidade da fauna aquática, como isso é possível?
Os organismos aquáticos desenvolveram estruturas eficazes na captação do oxigênio dentro d'água. Os peixes, por exemplo, sobrevivem graças ao desenvolvimento de uma estrutura capaz de captar o pouco oxigênio dissolvido na água de forma bastante eficiente: as brânquias. Para dimensionar o quão pouco é esse oxigênio dissolvido na água e o quanto as brânquias são eficientes, é só imaginar que se uma pessoa fosse capaz de "respirar água", necessitaria inspirar e expirar cerca de 450 vezes por minuto para conseguir o oxigênio necessário para encher seus pulmões, enquanto que, fora da água, respira cerca de 30 vezes por minuto.
O segredo da eficiência das brânquias é uma enorme superfície de contato com a água, o que facilita a captação do oxigênio dissolvido. A proporção entre superfície branquial e tamanho do peixe varia de espécie para espécie, principalmente baseada na atividade do peixe. Assim, peixes que se locomovem muito rapidamente apresentam uma superfície branquial maior do que a daqueles que são mais "calmos". Em peixes que se movem rapidamente, a superfície branquial pode ser até 10 vezes maior que a superfície do corpo do peixe.

CONCLUSÃO

Por causa da sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e de sua polaridade, a água acabou se tornando o solvente universal, pois é capaz de solubilizar um número muito maior de compostos do que todos os outros solventes conhecidos.

Passo a passo você vai descobrindo o porquê (molecular) de esse líquido ser tão vital!

ATIVIDADE FINAL

Identificando compostos solúveis em água

Analisando as estruturas a seguir e levando em consideração os seus grupamentos funcionais, identifique as que são solúveis em água, as que são anfipáticas e as que não são solúveis.

Glicose

Glicina

Glicerol

Lactato

Propano

Ácido esteárico

RESPOSTA COMENTADA

Estruturas solúveis em água são aquelas que apresentam grupamentos polares, capazes de interagir com a água por meio da formação de pontes de H. Estes grupamentos polares são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos que participam de uma mesma ligação química. Assim, como você viu nas aulas anteriores, a água é uma estrutura polar porque a nuvem eletrônica fica deslocada na direção do oxigênio, fazendo com que haja uma carga parcial negativa sobre esse átomo e, conseqüentemente, cargas parciais positivas sobre os hidrogênios. Compostos que possuem hidroxilas (OH), como você viu na Atividade 1, apresentam polaridade. Do mesmo modo, compostos com carboxila também são polares. Assim, nesta atividade, glicose, glicina, lactato e glicerol, que apresentam esses grupamentos, são estruturas solúveis em água.

É possível que você esteja se perguntando porque o ácido esteárico não está na relação dos compostos polares, uma vez que ele possui uma carboxila. Este era o composto mais difícil de identificar nesta atividade, pois ele possui uma característica dúbia. Se, por um lado, ele possui uma carboxila que o confere polaridade, por outro ele possui uma seqüência de átomos de carbono ligadas entre si, tornando-o um composto apolar. Assim, no final das contas, ele é um composto anfipático!
O composto apolar é o propano que, assim como o etano que você viu na Atividade 1, é um hidrocarboneto, e não possui grupos funcionais que lhe confiram polaridade.

RESUMO

A água apresenta duas características que a tornam muito interativa quimicamente: a capacidade de fazer ligações de hidrogênio e sua própria polaridade.
Assim como a água é capaz de fazer ligações de hidrogênio entre si, ela também é capaz de realizar este tipo de interação com outras moléculas, desde que estas tenham a polaridade necessária para a formação dessa interação.
Além das pontes de H, a água é capaz de diminuir a força de uma ligação eletrostática, estabilizando íons separados. Essa capacidade de um determinado solvente manter cargas opostas separadas depende da força e da distância entre as cargas e é chamada de constante dielétrica.
Quando, em vez de estruturas polares ou apolares, temos um composto com as duas características, estamos diante de uma molécula anfipática. O comportamento típico deste tipo de substância em água é formar uma estrutura conhecida como micela. Nas micelas, as partes polares de cada molécula interagem com a água, enquanto as partes não polares de cada molécula interagem entre si.
Embora a água possa dissolver facilmente muitas substâncias importantes para as reações biológicas, o mesmo não ocorre para com alguns gases fundamentais à vida, o que é devido às suas polaridades.

O que são ácidos e bases?

Meta da aula

Apresentar ácidos e bases, o comportamento dessas substâncias em água e o conceito de equilíbrio de uma reação química.

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

definir ácidos e bases;

identificar ácidos conjugados e bases conjugadas;

conceituar constante de equilíbrio de uma reação (K_{eq});

conceituar constante de dissociação de um ácido (K_a).

INTRODUÇÃO

Talvez você não se dê conta de quanto ácidos e bases estão presentes no seu dia-a-dia. Quer ver?

Já teve dor de estômago, azia, ou conhece alguém que já teve? Provavelmente, você já ouviu falar que a dor de estômago pode estar relacionada à acidez e que pode ser controlada quando se toma um antiácido. Essa informação pode ser lida nas embalagens dos antiácidos.

Já viu alguma propaganda de xampu ou sabonete na qual o destaque para a qualidade do produto está no fato de ele ser neutro? O que você acha que significa um sabonete ser neutro? Por que, sendo neutro, ele é melhor para sua pele?

Esses exemplos estão relacionados aos conceitos de ácido e base. Mas afinal, o que caracteriza uma substância como ácida ou básica? É isso que você vai descobrir na aula de hoje.

SVANTE ARRHENIUS (1859-1927)

Além de desenvolver sua teoria – revolucionária para a época – a respeito dos ácidos e bases, ele aplicou os princípios físico-químicos nos estudos de Meteorologia, Cosmologia e Bioquímica. Previu o efeito-estufa, calculando que a quantidade de CO_2 lançado na atmosfera elevaria a temperatura do planeta em cerca de 5ºC. Além disso, desenvolveu a teoria de que as reações químicas dependiam de calor (energia térmica) para seu acontecimento, contribuindo mais ainda para o avanço na área da Química. Por essas contribuições todas, Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1903.

DEFININDO ÁCIDOS E BASES

Ácidos e bases são substâncias que foram definidas por mais de um estudioso da área de Química.

A primeira definição veio em 1887, formulada por um químico sueco considerado um dos fundadores da físico-química: **ARRHENIUS**.

O que você sabe sobre o Prêmio Nobel?

O Prêmio Nobel é distribuído todos os anos pela Fundação Nobel, idealizada em 1900 por Alfred Bernhard Nobel (1833-1896), pacifista e cientista, inventor, escritor e empresário. Ao longo de sua vida, ele arrecadou enormes quantias de dinheiro, as quais recomendou, em seu testamento, que fossem investidas na criação de uma fundação, a qual deveria se dedicar a premiar indivíduos que "fizessem diferença" para os avanços na Medicina, Física, Química, Economia, Literatura e para a paz no mundo.

Os prêmios são distribuídos anualmente em quatro cerimônias distintas, seguindo as recomendações deixadas por Alfred Nobel: a Real Academia de Ciências da Suécia entrega os prêmios de Física, Química e Economia; o Instituto Karolinska entrega o de Medicina; a Academia Sueca de Letras, o de Literatura. Estas três cerimônias são em Estocolmo. A quarta cerimônia, que entrega o Prêmio Nobel da Paz, acontece em Oslo, capital da Noruega.

Além do enorme prestígio que traz aos seus ganhadores, reflexo de uma vida acadêmica produtiva e brilhante, o prêmio contempla os seus ganhadores com uma medalha, um certificado e um valor em dinheiro que gira (desde 2001) em torno de um milhão de euros.

Se você tem facilidade de ler em inglês, vale a pena dar uma olhada na página do Prêmio Nobel. Este *site* mostra informações sobre todos os ganhadores desde o início desta premiação, em memória de Alfred Nobel, que descobriu um tipo de mercúrio detonante que se tornou elemento essencial na produção de explosivos, e deu nome ao prêmio. O endereço é www.nobelprize.org.

Arrherinus vinha se dedicando ao estudo da dissociação de compostos, isto é, a separação em íons positivos e negativos de compostos misturados a um solvente. Ele descobriu que alguns compostos, quando colocados em água, se dissociavam, gerando íons H^+ (prótons – e todas as vezes que nos referirmos a prótons, estamos falando de H^+). Estes compostos foram então definidos por ele como **ÁCIDOS**. Outras substâncias, por sua vez, se dissociavam em água, originando íons OH^- (íons hidróxido). Estas foram chamadas **BASES**.

ÁCIDOS E BASES

Arrhenius definiu como ácidos aquelas substâncias capazes de doar prótons (H^+), e as bases como substâncias capazes de doar íons hidróxido (OH^-).

Exemplos de ácido e base de Arrhenius:

Ácido:

H_2SO_4 (ácido sulfúrico) $\rightarrow$ $2H^+$ + SO_4^{--}

O ácido sulfúrico, ao se dissociar, gera $2H^+$ e 1 SO_4^{--}

Base:

NaOH (hidróxido de sódio) $\rightarrow$ Na^+ + OH^-

O hidróxido de sódio, ao se dissociar, dá origem a um íon Na^+ e a um OH^-.

Esta definição logo se tornou limitada, pois observou-se que as moléculas que não possuem o grupo OH, como, por exemplo, a amônia (NH_3), exibiam outras propriedades típicas das bases, conforme você verá a seguir.

Assim, uma definição mais geral foi formulada em 1923, independentemente, por Johannes Bronsted, na Dinamarca, e Thomas Lowry, na Inglaterra. Estes cientistas definiram como ácidos as substâncias capazes de doar prótons, exatamente como Arrhenius tinha proposto, mas consideraram bases todas as substâncias capazes de receber prótons.

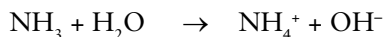
São exemplos de ácidos e bases de Bronsted e Lowry:

Ácido:

H_2SO_4 (ácido sulfúrico) $\rightarrow$ $2H^+$ + SO_4^{--}

Assim como na definição de Arrhenius, ácidos de Bronsted-Lowry são espécies capazes de, em água, doar prótons, como fez o ácido sulfúrico ao se dissociar.

Base:

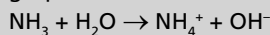
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

A amônia (NH_3), ao ser colocada na presença de água, será capaz de receber um próton proveniente dessa água (a qual se dissocia em H^+ e OH^-). Pela definição de Bronsted-Lowry, base é a substância que recebe um próton (H^+); ou seja, neste exemplo, a amônia é a base.

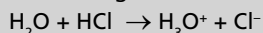
Repare que, no exemplo anterior, o ácido de Bronsted-Lowry apresentado foi o mesmo que apresentamos como ácido de Arrhenius. De fato, as definições de ácidos destes cientistas não são diferentes; no entanto, as bases apresentadas foram diferentes. No exemplo de Arrhenius, você viu o NaOH (mais conhecido como hidróxido de sódio, ou soda cáustica), que é um doador de íons OH^-. Já para Bronsted-Lowry, você viu o comportamento da amônia (NH_3), que, na presença de água (H_2O), foi capaz de receber um próton e se tornar o íon NH_4^+. Esse próton veio da água. Então, fique atento para o fato de que, se a amônia funcionou como base, por aceitar um próton, a água funcionou como um ácido, pois foi doadora desse próton (veja o boxe a seguir).

Comportamentos da água

Você sabia que a água pode se comportar tanto como um ácido quanto como uma base de Bronsted-Lowry?

O que acontece é que, quando a água é colocada em contato com um aceptor de prótons, ela se comporta como um ácido, doando este grupamento:

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

Já na presença de um doador de H^+ (um ácido), a água é capaz de "aceitar" este hidrogênio em sua molécula:

$H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Nessa circunstância, a água se comporta como uma base, e o íon formado na reação H_3O^+ é chamado íon hidrônio.

Assim, a água se comporta de maneira diferente, dependendo da substância com a qual é posta em contato.

Conceitos de ácido e base, ainda mais gerais, foram propostos por Gilbert Lewis, também em 1923, que definiu como compostos ácidos as substâncias capazes de receber elétrons e como bases as substâncias capazes de doar um par de elétrons. Esta definição, entretanto, é muito ampla, não sendo necessária à compreensão dos fenômenos biológicos.

Foto: Peter Malinowsky

Fonte: www.sxc.hu
cód 86047

Foto: Alen Stojanac

Fonte: www.sxc.hu
cód 168788

A palavra ácido vem do latim *acidus*, que significa "azedo". Agora que ficou claro que um ácido é uma substância capaz de doar prótons, você pode entender o motivo de uma das propriedades mais conhecidas dos ácidos, que é o gosto característico. Nossas papilas gustativas possuem algumas células capazes de detectar a presença de prótons por meio de receptores presentes na sua superfície. A ligação dos prótons, nesses receptores, transmite um sinal ao sistema nervoso, gerando a sensação do gosto azedo proporcionalmente à quantidade de prótons na solução ingerida.

ATIVIDADE

1. Definindo ácidos e bases

João, que nunca estudou Química, entrou em um laboratório e encontrou dois frascos. Em um deles estava escrito HCl e, no outro, NaOH. Você, estudante de Bioquímica, encontrou João no laboratório. Quando estava indo realizar sua aula prática, o visitante lhe perguntou o que eram aquelas substâncias nos frascos, e você respondeu que eram um ácido e uma base.

João fez uma expressão que revelava que ele não entendia o que eram essas substâncias. Rapidamente, você pegou um pedaço de papel e escreveu:

Ácido (em água): $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Base (em água): $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Depois de escrever as duas equações no papel, o que você disse a João sobre:

a. O que define o HCl como ácido?

____

____

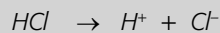
b. O que define o NaOH como base?

____

____

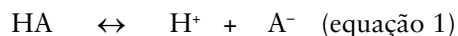
RESPOSTA COMENTADA

Ao escrever as duas equações químicas no papel, ficou fácil explicar para João o que é um ácido e o que é uma base.

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Por esta equação, vemos que o HCl, quando dissociado, dá origem a H^+ *e* Cl^-*. Por liberar um próton, este composto pode ser classificado, tanto pela definição de Arrhenius quanto pela de Bronsted-Lowry, como um ácido.*

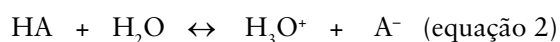
Já na segunda equação, vemos que o composto NaOH libera Na^+ *e* OH^- *ao se dissociar. Pela definição de Arrhenius, o fato de liberar* OH^- *o classifica como uma base. Vale lembrar que, segundo Bronsted-Lowry, uma base não é apenas um composto que libera* OH^-*, mas também todo aquele que, em água, é capaz de receber um próton.*

OS ÁCIDOS EM SOLUÇÃO

Tendo em mente a capacidade dos ácidos de doarem prótons, observe o que acontece quando um ácido hipotético HA é adicionado à água:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \quad \text{(equação 1)}$$

Em água, o ácido HA se dissocia, gerando os íons H^+ e A^-.

Na verdade, os íons H^+ nunca são encontrados livres em solução. Eles rapidamente se associam a moléculas de água, formando o íon hidrônio (H_3O^+), que você viu na equação 1. Logo, a equação correta para a reação de dissociação do ácido é a descrita a seguir:

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^- \quad \text{(equação 2)}$$

Se reparar bem, você verá que as reações anteriores têm uma seta com sentido duplo. Isso quer dizer que a reação pode acontecer tanto no sentido de dissociar o ácido HA quanto de formar este mesmo composto a partir de seus componentes (H^+ e A^-), o que acontece, na verdade, o tempo todo. Calma, calma! Explicando: por causa da energia das moléculas, uma reação química como a dissociação não acontece "para sempre". Ela acontece, é revertida, e acontece de novo o tempo todo (seguindo o que chamamos equilíbrio dinâmico). Você vai entender melhor quando falarmos de ácidos fracos, mais adiante.

Por enquanto, imagine que, em um recipiente com água, você tivesse já dissociados H^+ (formando H_3O^+) e A^-. Para formar o ácido HA novamente, o íon A^- terá de receber um próton, concorda? Ora, de acordo com a definição de Bronsted-Lowry, uma espécie aceptora de prótons nada mais é do que uma base! Assim, A- é chamado de **BASE CONJUGADA** do ácido HA, pois é o íon que, ao aceitar um próton, formará o ácido HA.

BASE CONJUGADA

Quando um ácido se dissocia, libera H^+ e íon negativo. O íon negativo, ao se associar (aceitar) ao próton novamente, voltará a ser o ácido do qual se originou. Este íon negativo, portanto, é a base conjugada do ácido que o originou.

Veja um outro exemplo, o do ácido acético (o ácido presente no vinagre que temos na nossa cozinha):

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

Neste caso, o ácido acético (CH_3COOH) perde um próton, gerando o íon acetato (CH_3COO^-), que é chamado de base conjugada. Da mesma forma, como foi mostrado no exemplo anterior, todo ácido gera uma base conjugada quando o próton se dissocia.

Você pode estar se perguntando agora o que acontece com as bases. Responda: elas possuem ácidos conjugados, assim como os ácidos possuem bases conjugadas?

Se você respondeu que sim, acertou! A lógica é exatamente a mesma que você acabou de aprender. Quando uma base é colocada em água, ela recebe prótons da água, formando, além do íon positivo derivado da base, o íon OH^-:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

O inverso da reação acontece quando o íon OH^- recebe um próton do íon amônio (NH_4^+) e se torna novamente H_2O. Nesse processo, o íon amônio funcionou como um doador de prótons para o íon hidroxila (OH^-), e pode ser classificado como ácido conjugado da base NH_3.

ATIVIDADE

2. Identificando ácidos e bases conjugadas

Na Atividade 1, você definiu para João, um visitante do seu laboratório de aulas práticas que nunca havia tido contato com informações químicas, o que eram ácidos e bases.

Observe novamente a primeira daquelas equações:

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$$

a. Identifique a base conjugada do ácido clorídrico (HCl). Como você identificou este composto?

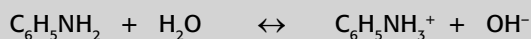
____

____

____

____

Agora observe a equação que mostra o comportamento da anilina em água:

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \leftrightarrow C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

b. A anilina é um ácido ou uma base?

____

c. Qual é o seu par (ácido ou base) conjugado?

____

RESPOSTA COMENTADA

Para identificar os pares conjugados de ácidos e bases, é necessário, antes de mais nada, saber se estamos tratando de um ácido ou de uma base. Todo ácido tem uma base conjugada, assim como toda base tem um ácido conjugado.

Na letra a, você viu a dissociação do ácido clorídrico. O íon negativo gerado nessa reação, o Cl^-*, é a base conjugada do HCl, pois é ele que está apto a receber prótons e se tornar novamente HCl.*

A anilina, em água, recebeu um próton, tornando-se $C_6H_5NH_3^+$*. Ora, se ela foi capaz de receber um próton, significa que, pela definição de Bronsted-Lowry, podemos dizer que ela é uma base. O seu par conjugado será, portanto, um ácido, ou seja, uma espécie capaz de*

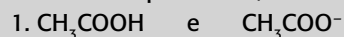
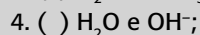
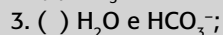
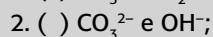
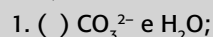
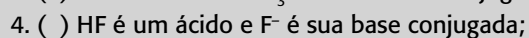
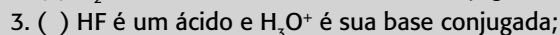
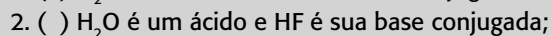
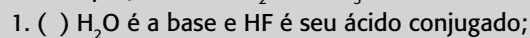
doar prótons. Olhando para o lado direito da equação, você pode ver que o $C_6H_5NH_3^+$ é a espécie capaz de doar prótons, o que o faz ser o ácido conjugado da anilina!

ATIVIDADE

3. Fixando ácidos e bases conjugados

Esta é uma atividade de fixação. São três exercícios para você marcar a opção correta quanto a ácidos e bases e seus pares conjugados. Mãos à obra!

a. Para cada par abaixo, circule a base conjugada.
1. CH_3COOH e CH_3COO^-
2. $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4
3. H_2CO_3 e HCO_3^-

b. Qual destes constitui um par ácido-base conjugada?
1. ( ) CO_3^{2-} e H_2O;
2. ( ) CO_3^{2-} e OH^-;
3. ( ) H_2O e HCO_3^-;
4. ( ) H_2O e OH^-;
5. ( ) nenhuma das respostas anteriores.

c. Na equação $HF + H_2O \rightarrow H_3O^+ + F^-$:
1. ( ) H_2O é a base e HF é seu ácido conjugado;
2. ( ) H_2O é um ácido e HF é sua base conjugada;
3. ( ) HF é um ácido e H_3O^+ é sua base conjugada;
4. ( ) HF é um ácido e F^- é sua base conjugada;
5. ( ) nenhuma das respostas anteriores.

RESPOSTA COMENTADA

a. Para identificar as três bases conjugadas, você precisa ter em mente a mesma coisa: bases conjugadas são derivadas de ácidos que doaram seus prótons. Assim, bases conjugadas são sempre íons negativos. Portanto, em (1), a base conjugada é CH_3COO^-; em (2), $H_2PO_4^-$ e, em (3), HCO_3^-.

b. Num primeiro momento, você pode ter achado que este item da atividade era difícil, pois não havia explicitada uma reação de dissociação de uma substância, para que você identificasse qual espécie era um ácido e qual era a sua base conjugada. No entanto, depois de analisar as duplas sugeridas na atividade, ficou simples perceber que apenas uma delas poderia ser um par ácido-base

conjugada: a água (H_2O) e a hidroxila (OH^-). Dissociada, a molécula de água dá origem a H^+ e OH^-, lembra? A água funciona como um ácido (doando próton para a solução) e o OH^- gerado é um aceptor de prótons para restabelecer a água original, portanto, sua base conjugada. A resposta correta é a 4.

c. Como você já aprendeu, ácido é aquele que doa prótons e sua base conjugada é o íon negativo formado, capaz de receber o próton de volta e restabelecer a molécula de ácido que existia inicialmente. Assim, a alternativa correta é a 4.

COMO QUANTIFICAR SE UM ÁCIDO É FORTE OU FRACO?

Você aprendeu, na seção anterior, que um ácido é aquela espécie química que, em uma reação, é capaz de liberar íon H^+ em solução.

Ora, se um ácido é aquele que libera prótons, ácidos que tenham dificuldade de fazê-lo em água (dificuldade de dissociar os prótons) não são "bons" ácidos, concorda? Estes são os ácidos fracos.

Assim, chegamos à maneira de classificar ácidos em fortes e fracos: quanto mais facilmente um ácido se dissociar em H_2O e liberar os prótons de sua molécula, mais forte este ácido é, e vice-versa. Ou seja, um ácido é tanto mais forte quanto mais facilmente conseguir liberar os prótons.

Guarde bem a informação que acabou de ler, pois ela será muito importante na aula que vem, quando você estudará o que é e como calcular o pH de uma solução.
O pH (potencial de hidrogênio) é a medida da acidez de um meio, e seu cálculo leva em consideração a concentração de prótons livres neste meio.

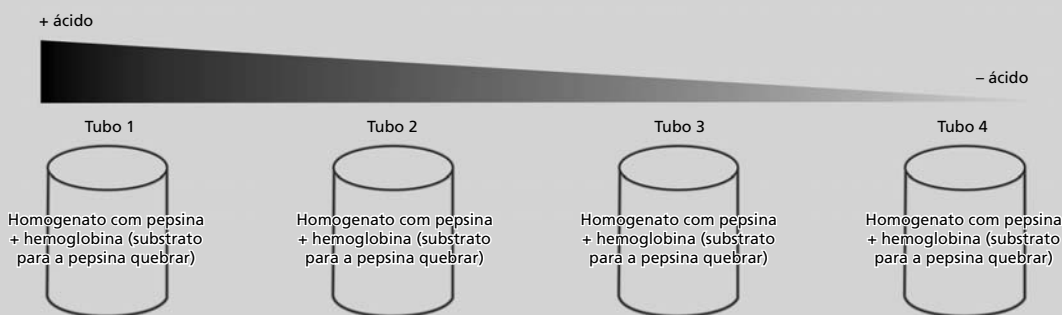
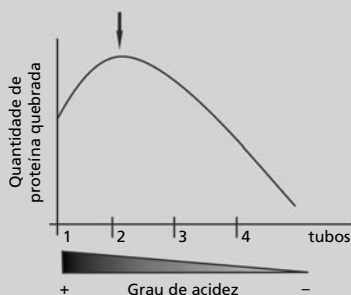
A acidificação de um meio, ou seja, a dissociação dos prótons de um ácido em água, tem grande importância para diversos fenômenos biológicos. Um exemplo disso é a atuação da pepsina, enzima estomacal que funciona quebrando proteínas em fragmentos menores, participando do processo de digestão no nosso organismo. Essa enzima só é ativa em meio ácido. Assim, quando um alimento chega ao estômago, acontece um estímulo para secretar o suco gástrico, que apresenta caráter bastante ácido. O ácido que está presente no suco gástrico do estômago, para torná-lo

um meio com acidez suficiente para a atuação da enzima, é o clorídrico (HCl), um ácido forte, pois seus prótons dissociam-se facilmente. Em outras situações, em que não é necessário acidificar tão fortemente o meio, ácidos fracos são mais recomendáveis.

Atuação de uma enzima em meio ácido

A pepsina, como você viu no texto da aula, é uma enzima presente no suco gástrico, que trabalha no nosso estômago quebrando proteínas. As proteínas provenientes de alimentos como carnes, queijos, dentre outros, são parcialmente quebradas no estômago em fragmentos menores, e continuarão a ser digeridas no intestino delgado.

Para funcionar no máximo de sua capacidade, a pepsina precisa estar em um meio bastante ácido. Mas você sabe como descobriram isso?

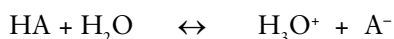
Os pesquisadores que caracterizaram, por exemplo, a pepsina de galinhas fizeram isso extraindo o estômago do animal, fazendo um macerado deste tecido e medindo o quanto a enzima ali presente quebrava uma proteína qualquer (eles usaram a hemoglobina, proteína extraída do sangue dos mamíferos), cada vez em um grau de acidez diferente:

No tubo 1, a hemoglobina (substrato para a enzima pepsina) foi colocada na presença da pepsina em um alto grau de acidez; no tubo 2, o grau de acidez era um pouco menor, e assim sucessivamente, até o tubo 4. De acordo com a quantidade de proteína quebrada, podemos ter idéia da capacidade de quebra da enzima. Veja um gráfico que simboliza o resultado obtido:

A seta indica o grau de acidez em que mais hemoglobina foi quebrada, ou seja, em que a enzima pepsina estava mais ativa. Assim, eles descobriram o quanto o meio precisa estar ácido para a pepsina trabalhar no seu máximo.

É claro que o grau de acidez tem uma medida, chamada pH, que é o que você vai aprender na próxima aula. Por enquanto, é importante que você vá se familiarizando com o método científico, ou seja, com a maneira como os pesquisadores procedem para fazer descobertas.

Para compreendermos a importância da dissociação dos prótons dos ácidos em diversos fenômenos biológicos, é necessário quantificar este processo. Para isso, é preciso relembrar alguns conceitos já estudados durante o Ensino Médio, como você verá a seguir.

O EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Quando uma substância é colocada na presença de outra e se transforma em algo diferente do que era inicialmente, estamos diante de uma reação química. Assim, quando colocamos um ácido na presença de água, este se dissocia e são formados compostos diferentes dos originais:

$$HA + H_2O \quad \leftrightarrow \quad H_3O^+ + A^-$$

Na reação exemplificada, o ácido HA se dissociou e formou o íon hidrônio (H_3O^+) e o íon A^-. O ácido HA e a água, nesta situação, são chamados reagentes (porque iniciaram a reação), e o H_3O^+ e o A^- são chamados produtos, pois foram o resultado da reação de água com ácido HA.

O que você talvez deva estar se perguntando é o porquê de a seta que indica a reação química ter dois sentidos (estar apontando para dois lados). Esta seta com dois sentidos representa que a reação acontecida é reversível. Isso é o mesmo que dizer que hidrônio na presença de A^- se tornará HA + H_2O, conforme o que você aprendeu sobre bases conjugadas de ácidos.

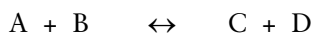
Ora, se as reações reversíveis podem acontecer nos dois sentidos, o que determina se ela estará favorecendo a formação dos produtos ou o retorno aos reagentes?

A resposta para esta pergunta é relativamente simples: as reações reversíveis atingem, em um dado momento, um estado de equilíbrio. Neste estado, a proporção entre as concentrações de reagentes e produtos é constante. O valor numérico desta relação é característico para cada reação e pode ser definido como a **CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO** (K_{eq}).

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO (K_{eq})

Constante relativa a cada reação química, que relaciona as concentrações de todos os reagentes e todos os produtos, a uma dada temperatura e pressão.

Veja o exemplo a seguir, para uma reação hipotética:

A + B ↔ C + D

Para calcular a constante de equilíbrio desta reação, precisamos fazer alguns cálculos bastante simples:

1º passo: multiplicar as concentrações (representadas sempre entre colchetes) dos produtos. Para o exemplo anterior, é só multiplicar a concentração de C pela concentração de D. Esse será o numerador da fração que origina o valor da K_{eq}.

Numerador = [C] x [D]

2º passo: calcular o denominador. Para isso, ainda utilizando o exemplo anterior, é necessário multiplicar as concentrações dos reagentes, isto é, a concentração de A pela de B.

Denominador = [A] x [B]

3º passo: calcular a constante de equilíbrio (K_{eq}), utilizando as informações obtidas nos passos 1 e 2:

$$K_{eq} = \frac{\text{resultado do 1º passo}}{\text{resultado do 2º passo}}$$

Agora que você já entendeu como se calcula a constante de equilíbrio, pode optar por fazer este cálculo de maneira mais simples e direta aplicando a expressão a seguir:

$$K_{eq} = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

Lembre-se sempre de que os colchetes indicam que se trata da CONCENTRAÇÃO MOLAR da substância.

A constante de equilíbrio é característica para cada reação química em uma determinada temperatura. Ela define a composição da mistura de reagentes e produtos (o quanto há de reagentes e o quanto há de produtos) no equilíbrio, independentemente de suas concentrações iniciais. Como esse conceito se relaciona à força de um ácido é o que você verá em seguida.

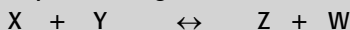
CONCENTRAÇÃO MOLAR

Também chamada molaridade, é a quantidade de moles de uma substância encontrada em um litro desta solução. Mais detalhes você verá no boxe "Qual é a concentração da água?", mais adiante nesta aula.

ATIVIDADE

4. Conceituando constante de equilíbrio

Suponha a seguinte reação:

X + Y ↔ Z + W

a. O que significa dizer que esta reação atingiu o equilíbrio?

____

b. Se, no equilíbrio, a concentração dos produtos for maior do que a dos reagentes...

( ) $K_{eq} > 1$ ( ) $K_{eq} < 1$
( ) $K_{eq} = 1$ ( ) $K_{eq} = 0$

c. Se, no equilíbrio, a concentração dos reagentes for maior do que a dos produtos...

( ) $K_{eq} > 1$ ( ) $K_{eq} < 1$
( ) $K_{eq} = 1$ ( ) $K_{eq} = 0$

d. Se, no equilíbrio, a concentração dos produtos e dos reagentes for igual no equilíbrio...

( ) $K_{eq} > 1$ ( ) $K_{eq} < 1$
( ) $K_{eq} = 1$ ( ) $K_{eq} = 0$

RESPOSTA COMENTADA

O equilíbrio é o momento de uma reação em que a formação de produtos e o consumo de reagentes são constantes, ou seja, a quantidade de reagente consumido e de produto formado não é alterada. Quando uma reação alcança o equilíbrio químico, podemos calcular uma constante que relaciona as concentrações de reagentes às de produtos formados. Esta é a constante de equilíbrio (K_{eq}).

A K_{eq} é calculada dividindo-se o produto das concentrações dos produtos pelo produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio, como você aprendeu na seção anterior.

Assim, quando a reação favorecer a formação de produtos (b), teremos $K_{eq} > 1$, pois o numerador da fração que calcula esta constante será maior que o seu denominador; quando a formação de reagentes for favorecida (c), a constante de equilíbrio será < 1, pois o denominador será maior do que o numerador; quando, por fim, tivermos a mesma concentração de produtos e reagentes, numerador e denominador serão iguais e, portanto, $K_{eq} = 1$(d).

FORÇA DE UM ÁCIDO E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

O que é e como se calcula a constante de equilíbrio de uma reação foi o que você acabou de aprender. Se você fizer este cálculo para a dissociação do próton de um determinado ácido, estará, de fato, quantificando o quão forte é o ácido em questão.

Como? Bastante simples! Quanto mais o ácido se dissociar, liberando mais prótons na solução, maior será a concentração de produtos formados durante a reação, concorda? Se a concentração de produtos aumenta, isso acontece porque a concentração de reagentes diminuiu (**Figura 5.1**). (Lembra-se da Lei de Lavoisier, ou de conservação de matéria? Se não, dê uma olhadinha no boxe a seguir!)

Na natureza nada se perde e nada se cria, tudo se transforma!
Provavelmente, você já ouviu esta frase antes, e não necessariamente durante uma aula. Esta é uma das máximas mais difundidas, pois se aplica não somente ao estudo da Química, mas ao nosso dia-a-dia. Podemos perceber sua relevância quando tentamos transformar "o jantar de um dia no almoço de outro", por exemplo.
A frase-título deste boxe foi dita por um grande químico francês, nascido em meados do século XVIII, chamado Antoine Lavoisier. Este estudioso propôs as bases da Química moderna, iniciada pela publicação do livro *Tratado elementar de Química*, no qual divulgou a Lei de Conservação das Massas. Esta lei diz que a soma das concentrações de reagentes deve ser igual à soma da concentração dos produtos. Ou seja, em uma reação química, assim como na natureza, nada se perde e nada se cria. As substâncias apenas se transformam umas nas outras.

Ora, as concentrações dos produtos originados em uma reação, quando multiplicadas, são o numerador da fração que calcula a constante de equilíbrio, ao passo que a multiplicação das concentrações dos reagentes é o denominador. Quanto mais produto formado (isto é, quanto maior sua concentração no meio), maior será o numerador, e quanto mais reagente consumido, menor será o denominador.

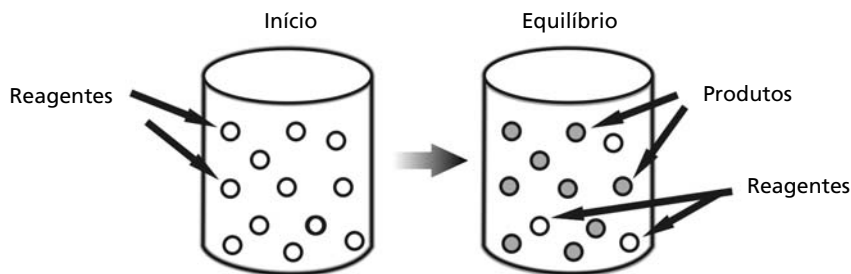
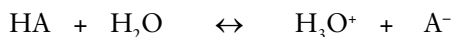



Figura 5.1: Quando esta reação atinge o equilíbrio, a concentração de produtos é maior do que a concentração de reagentes. Substituindo esta informação na equação que calcula a constante de equilíbrio, você verá que o numerador da fração será maior do que o denominador e, portanto, o valor da K_{eq} será alto (>1). Se no equilíbrio encontrássemos mais reagentes do que produtos, o inverso aconteceria: o denominador seria maior que o numerador, e o resultado da equação (K_{eq}) seria baixo (<1).

A que conclusão você pode chegar sobre a constante de equilíbrio de um ácido forte em comparação com a de um ácido fraco? Será maior ou menor?

Se você respondeu que a K_{eq} de um ácido forte é maior do que a de um ácido fraco, acertou. Se um ácido se dissocia muito, favorece a formação de produtos e, portanto, aumenta o numerador e diminui o denominador da fração que calcula a constante de equilíbrio, fazendo com que esta tenha um valor mais alto.

Sempre que o assunto em relação à constante de equilíbrio for ácido em água, estaremos nos referindo à dissociação deste em próton e íon negativo. Vamos recorrer novamente ao exemplo hipotético que você viu diversas vezes nesta aula:

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

A constante de equilíbrio desta reação, como você já viu, é definida por:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]\,[H_2O]}$$

Reorganizando esta equação e mudando a água de "lado"...

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]\,[H_2O]} \rightarrow K_{eq}\,[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Matematicamente, trocar a concentração da água de posição colocando este termo em multiplicação à K_{eq} não altera o resultado da igualdade. A concentração da água é um elemento constante. Não

importa o ácido utilizado nem o quanto ele se dissociará formando hidrônio: a água pura é um reagente com concentração sempre constante (e vale 55,5 M – veja o boxe a seguir, para saber como calculá-la).

Foto: Johannes Wienke

Fonte: www.sxc.hu
Cód 468892

Qual é a concentração da água?
Para obter a concentração de água a ser utilizada no cálculo da constante de equilíbrio, precisamos fazê-lo em molaridade. Molaridade é uma grandeza química que relaciona quantos **MOLES** de uma substância estão presentes em um litro desta mesma (mol/ L, ou simplesmente molar)
Passo a passo, veja como chegar à concentração molar da água:
1. Cada mol de água pesa 18g (16g do oxigênio + 2g dos dois hidrogênios);
2. Um litro de água (1.000mL) é equivalente a 1kg (1.000g) de água, pois a relação entre massa e volume (densidade) desta substância – como você aprendeu na Aula 2 – é igual a 1;
3. 18g de água correspondem a um mol. 1.000g de água serão correspondentes a quantos moles?

18g — 1 mol
1.000g — x

$$18x = 1.000 \quad \rightarrow \quad x = \frac{1.000}{18} \quad \rightarrow \quad x = 55,5 \text{ moles}$$

Como estamos falando de 1L de água, são 55,5 moles/L ou 55,5M,

Dizer que em 1.000g de água há 55,5 moles de água é dizer que há 55,5 moles/L dessa substância. 55,5 moles/L é o mesmo que dizer que a concentração molar (molaridade) da água é 55,5 M.
Essa é a concentração da água.

MOLES (PLURAL DE MOL)

É uma unidade de quantidade de moléculas de uma substância. Um mol é o equivalente a 6 x 10^{23} moléculas da substância. É uma unidade de medida, assim como uma dúzia representa 12 unidades de um determinado objeto, um dia representa 24 horas etc. Em massa, um mol equivale ao peso molecular de uma substância, só que em gramas (exemplo: 1 mol de H_2O = 2 x 1 g + 1 x 16g = 18g).

A concentração da água multiplicada pela constante de equilíbrio de uma reação de dissociação (K_{eq} x $[H_2O]$) pode ser chamada **CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÁCIDO** (K_a), pois leva em consideração apenas a concentração de ácido existente no equilíbrio e as concentrações dos produtos da dissociação desta substância.

CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DE UM ÁCIDO (K_a)

Constante de equilíbrio da dissociação de um ácido, que se refere à dissociação de um ácido em um próton e sua base conjugada.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Veja se o conceito de K_a ficou claro realizando a atividade a seguir; ela é de execução rápida e fundamental, para que você continue lendo a aula.

ATIVIDADE

5. Conceituando constante de dissociação

Esta atividade vai ajudá-lo a conceituar constante de dissociação de uma forma diferente. Em vez de perguntar o que é esta constante, verifique se entendeu de fato o conceito respondendo à seguinte pergunta: o que você conclui acerca dos valores da K_a de ácidos fortes e fracos, isto é, qual dos dois tipos de ácidos apresenta valores de K_a mais elevados? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

Antes de saber a resposta da atividade, veja novamente a equação da constante de dissociação de um ácido:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Para um ácido que se dissocie facilmente, teremos um numerador de valor elevado, ao passo que o denominador será de valor baixo (os reagentes viraram produtos – $HA \rightarrow H_3O^+ + A^-$*). Assim, ácidos com alto grau de dissociação terão constantes de dissociação altas, enquanto ácidos com baixo grau de dissociação terão* K_a *baixas.*

Ora, um ácido com alto grau de dissociação nada mais é do que um ácido forte, ou seja, uma espécie química que libera facilmente seus prótons quando está em água.

Logo, podemos concluir que os ácidos fortes possuem uma K_a *alta, e ácidos fracos possuem* K_a *baixa.*

Ácido forte $\rightarrow$ *alto grau de dissociação* $\rightarrow$ *numerador de valor mais alto que o denominador* $\rightarrow K_a$ *alta*

Ácido fraco $\rightarrow$ *baixo grau de dissociação* $\rightarrow$ *numerador de valor menor que o denominador* $\rightarrow K_a$ *baixa.*

CONCLUSÃO

Foto: Johannes Wienke

Fonte: www.sxc.hu
Cód 468892

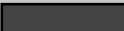
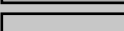
Foto: Griszka Niemiadomski

Fonte: www.sxc.hu
cód 254591

Foto: Emanuel Lobeck

Fonte: www.sxc.hu
cód 133415

O que você aprendeu na aula de hoje pode até lhe parecer distante, abstrato demais, mas a verdade é que estes conceitos fazem parte do dia-a-dia da vida dos cientistas, e não apenas da área bioquímica. Biologia Molecular, Biologia Celular, Genética, Microbiologia, entre outras, são áreas que precisam se alicerçar nesses conceitos básicos para avançarem nos seus conhecimentos.

Medir o grau de acidez de uma solução e saber se ele está adequado ao funcionamento da enzima que se quer estudar, se está adequado a células e microorganismos em cultura (replicados em condições laboratoriais), proporcionar o meio de reação adequado à replicação de uma molécula de DNA, tudo isso só é possível quando se tem em mente conceitos básicos, como as definições e os cálculos que você aprendeu hoje e continuará aprendendo nas próximas aulas.

ATIVIDADE FINAL 1

Ácidos, extrato de uva, mudança de cor...

Existem diversas maneiras de se caracterizar o grau de acidez de uma substância. Uma delas é utilizar substâncias coloridas que, de acordo com a acidez do meio em que se encontram, mudam de cor. Algumas destas substâncias, como o tornassol, descoberto por um químico muito importante chamado *Boyle*, são amplamente utilizadas em diversas partes do mundo. Algumas outras vêm sendo testadas, obtidas de extratos naturais de plantas, como o de repolho-roxo e o de uva.

Utilizar o extrato de uva para indicar o grau de acidez de uma solução é um procedimento de observação de mudança na cor do extrato em contato com o ácido que se deseja monitorar.

Analise o quadro a seguir:

Um ácido forte em contato com o extrato de uva faz com que este extrato fique bem vermelho. Quanto mais o ácido vai ficando fraco, mas claro este extrato vai se tornando, passando pelo vermelho-claro, rosa e chegando ao lilás-azulado quando o meio é neutro, ou seja, quando não apresenta nenhum grau de acidez.

1	Vermelho forte
2	Vermelho
3	Rosa-escuro
4	Rosa
5	Rosa-claro
6	Lilás-rosado
7	Lilás-azulado

a. Com base nas informações que você acabou de obter e em tudo o que aprendeu nesta aula, defina ácidos.

____
____
____

b. Com base no que você aprendeu que acontece com um ácido forte em solução aquosa, explique por que o extrato sofre alteração de cor.

____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

a. Como você aprendeu nesta aula, o que define uma substância como ácida é a capacidade de gerar íons H^+ em um ambiente aquoso;
b. A presença de prótons livres pode alterar as propriedades químicas de outras substâncias quando estes entrarem em contato. As moléculas do extrato de uva, por exemplo, sofrem alteração de cor ao reagirem com os prótons do ácido com o qual foram postas em contato. Assim, é o fato de reagir com o H^+ que faz o extrato mudar de cor.

RESUMO

Ácidos e bases foram definidos por diversos químicos ao longo da história desta ciência. A primeira definição foi proposta por Arrhenius, e diz que ácidos são substâncias capazes de doar prótons e que bases são aquelas que, uma vez em água, se dissociam formando o íon hidroxila (OH^-). Bronsted e Lowry, dois outros cientistas químicos, concordaram com a definição de Arrhenius para ácidos e ampliaram a definição do que são bases, dizendo que estas são as substâncias capazes de receber um próton quando em solução. Estas definições de Bronsted-Lowry são as adotadas até os dias de hoje.

A dissociação de ácidos e bases é um fenômeno de grande importância biológica. Quantificar o quanto um ácido é forte ou fraco é uma tarefa altamente relevante, e é feita levando-se em consideração a proporção entre espécies dissociadas (produtos) e não-dissociadas (reagentes), quando uma reação química atinge o equilíbrio. A relação entre as concentrações dos reagentes e produtos de uma reação é medida pela constante de equilíbrio (K_{eq}) desta. Quando falamos especificamente de ácidos, podemos calcular sua constante de dissociação (K_a). A K_{eq} indica se a reação está ocorrendo em favorecimento à formação de reagentes ou de produtos. A constante de dissociação de um ácido K_a revela se este é forte ou fraco, pois, quanto maior essa constante for, mais o ácido se dissociou e, portanto, mais forte ele é.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na aula que vem, você aprenderá um pouco mais sobre quantificação de graus de acidez, o que é chamado pH.

O que é pH de uma solução?

Meta da aula

Apresentar o que é pH (potencial de hidrogênio), uma medida da acidez e basicidade das soluções.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

caracterizar o processo de ionização da água;

calcular o pH de uma solução;

identificar, de acordo com o pH, soluções ácidas e básicas;

calcular o pOH de uma solução;

calcular volume e concentrações necessários para neutralizar uma solução.

Pré-requisitos

Para compreender esta aula, você precisa ter entendido bem a questão do equilíbrio das reações reversíveis, assim como ter entendido como se calcula a constante de equilíbrio de uma reação e qual o seu significado. Além disso, você também precisará lembrar o conceito de logaritmo. Portanto, se julgar necessário, volte ao conteúdo das aulas anteriores, consulte seus livros do Ensino Médio ou tire eventuais dúvidas com o tutor.

INTRODUÇÃO

Foto: Float

Foto: Hugo Humberto Plácido da Silva

Foto: Gari Tamin

Fonte: www.sxc.hu cód. 46533

Fonte: www.sxc.hu cód. 364123

Fonte: www.sxc.hu cód. 587664

Figura 6.1: Maneiras de mensurar tamanho, velocidade e volume.

Quantificar é uma necessidade sempre presente para o homem moderno, para o homem que começou a desenvolver atividades além daquelas direcionadas unicamente para a sua subsistência. Começou na Antiguidade, quando os pastores utilizavam pedras para contabilizar seus rebanhos: cada pedra correspondia a uma ovelha que saía para pastar pela manhã e que deveria estar de volta no final da tarde. Com o aumento do tamanho dos rebanhos, utilizar pedras para simbolizar as ovelhas ficou mais complicado. Começou a surgir, assim, a representação gráfica para unidades – os números.

Em decorrência do aparecimento dos números, surgiram sistemas de medidas, unidades de referência para massa, distância, valores, volumes, dentre outros. Todos os sistemas e as medidas a que se referem foram desenvolvidos pela necessidade de o homem quantificar, estabelecer referência às quais se remeter.

Já imaginou como explicar para alguém uma determinada distância sem poder se referir a quilômetros, metros ou qualquer outra unidade de medida? Difícil, não é? Da mesma maneira que seria muito difícil descrever uma dada distância sem as referências a que estamos acostumados, é quase impossível preparar duas soluções com o mesmo grau de acidez em lugares diferentes sem que haja uma forma de medir/monitorar este parâmetro.

A quantificação de graus de acidez e basicidade é feita calculando-se o pH da solução em questão. O pH de uma solução é muito importante para as reações bioquímicas e para o funcionamento das enzimas, como veremos em outras aulas. Por enquanto, é fundamental que você entenda o que é e como se obtêm valores de pH de uma solução.

Agora que você já aprendeu o que são ácidos e bases, pode perceber que o conceito destes dois tipos de substância só faz sentido se as imaginarmos em um ambiente aquoso, pois é só nessas condições que um ácido liberará prótons e uma base estará apta a receber estes.
O comportamento de ácidos e bases em solução aquosa está diretamente ligado a uma das propriedades da água, a sua ionização. Mas você sabe o que é isso?

VOCÊ SABIA QUE A ÁGUA PURA É CAPAZ DE CONDUZIR CORRENTE ELÉTRICA?

Quando os cientistas estavam estudando as propriedades físico-químicas da água, eles se depararam com o fato de a água ser capaz de conduzir corrente elétrica e, ao mesmo tempo, com a necessidade de entender esse fenômeno.

A água, embora seja uma molécula polar, é também uma molécula neutra, ou seja, sem cargas. Como explicar a condução de corrente elétrica, se este fenômeno requer a presença de íons no meio condutor?

A resposta para essa pergunta veio quando se chegou à conclusão de que ocorre naturalmente um pequeno grau de ionização da água, ou seja, que ela se separa em íons positivos (H^+) e negativos (OH^-).

Mas você sabe como isto ocorre?

Na verdade, duas moléculas de água participam da reação de ionização. Uma delas "captura" um próton da outra, resultando na formação de uma hidroxila (OH-) e de um íon hidrônio. Esta última molécula é, de fato, um próton ligado a uma molécula de água.

$$2\,H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Quando a água se ioniza, dá origem a um próton livre. Prótons livres não existem em solução, pois logo se associam a outras moléculas. O hidrônio, portanto, é formado porque a água se ioniza e o próton originado não fica livre, associando-se a outra molécula de água.

Mas, para simplificar, podemos representar a ionização da água como:

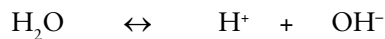
$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

São muito poucas as moléculas de água que se ionizam em determinado momento. No entanto, embora a quantidade não seja

expressiva, já é significativa, uma vez que a água é uma substância extremamente abundante nos seres vivos e que H^+ e OH^- participam de uma série de reações bioquímicas.

COMO CALCULAR O GRAU DE IONIZAÇÃO DA ÁGUA?

Dica importante!
Os cálculos a seguir são importantes para que você entenda como surgiu o conceito de pH e a maneira de calculá-lo. Não é necessário que você se apegue aos detalhes numéricos, mas sim ao conceito de como calcular o grau de ionização da água, o seu produto iônico. Estudando passo a passo, você provavelmente não terá dificuldades em entender, mas, caso isso aconteça, procure seu tutor no pólo e esclareça suas dúvidas.

A reação de ionização da água, assim como qualquer outra reação química, pode ser expressa por sua constante de equilíbrio. Expressando a reação de ionização da água (na sua forma simplificada) como

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

podemos definir sua constante de equilíbrio por:

$$K_{eq} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}$$, que é o mesmo que $K_{eq} \times [H_2O] = [H^+]\,[OH^-]$

O valor da constante de equilíbrio, como você aprendeu na aula passada, é proporcional às concentrações de produtos e reagentes na solução, quando esta alcança o equilíbrio. No caso específico da ionização da água, a K_{eq} será proporcional à concentração de íons e de água não-ionizada quando a reação alcança o equilíbrio.

Olhando para a equação da K_{eq} da ionização da água, podemos substituir a $[H_2O]$ por 55,5M, que é a concentração da água pura (se tiver dúvidas, olhe o boxe explicativo da aula passada). É possível usar esse valor para a concentração da água, mesmo nesse caso, pois é sabido que o grau de ionização da água é muito pequeno (apenas uma em 107 moléculas de água se ioniza), sendo irrelevante em termos práticos. Assim, a equação fica:

$$K_{eq} \times (55{,}5) = [H^+]\,[OH^-]$$

K_w é a representação para o que é chamado de produto iônico da água. Se substituirmos K_{eq} x (55,5) por K_w, temos:

$K_w = [H^+] [OH^-]$

Seu valor pode ser obtido de duas maneiras: calculando-se o produto K_{eq} x (55,5) ou o produto $[H^+] [OH^-]$. Como é possível obter o valor da constante de equilíbrio da água realizando experimentos de **CONDUTIVIDADE ELÉTRICA** (e descobriram que ela vale $1,8 \times 10^{-16}$), podemos calcular K_w:

$K_w = K_{eq} \times (55,5)$

$K_w = (1,8 \times 10^{-16}) \times (55,5) = 99,9 \times 10^{-16}$

Para expressar este número em ordem de grandeza, é preciso arredondar o 99,9 para 100 e escrevê-lo na forma de potência de 10:

$K_w = 1,0 \times 10^2 \times 10^{-16} \rightarrow K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

O produto iônico da água, portanto, vale $1,0 \times 10^{-14}$. Isso expressa o seu grau de ionização, que é bastante baixo (mas, mesmo assim, transmite corrente elétrica). Mais detalhes você aprenderá adiante, ainda nesta aula!

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Parâmetro que mede a facilidade com que um material (sólido ou líquido) transmite corrente elétrica.

!

Por que a dissociação da água não interfere no cálculo do grau de acidez (ou basicidade) de uma substância?

Apesar de a água se dissociar em H^+ e OH^-, ela não interfere na medida do grau de acidez por dois motivos:

1. o seu grau de ionização é muito baixo;
2. quando ela se ioniza, gera tanto H^+ quanto OH^-. Assim, ela não favorece mudanças na solução nem para ácido nem para básico!

É fácil saber de onde vem o "eq" escrito junto com o K na constante de equilíbrio. Mas e o "w" de K_W?

A resposta é mais simples do que você imagina: como o K_W representa a constante de dissociação da água (seu produto iônico), o "w" vem de *water*, que é água, em inglês.

ATIVIDADE

1. Caracterizando a ionização da água

Leia a sinopse a seguir:

No filme *Do que as mulheres gostam*, Mel Gibson faz o papel de um publicitário que perde uma promoção no trabalho para uma mulher (representada por Helen Hunt) porque a agência de publicidade decidiu "se feminilizar".

Tentando desesperadamente imaginar algo impressionante para seu chefe, ele resolve passar uma tarde agindo como mulher para entendê-las melhor: faz esfoliação, depilação, pinta as unhas. Na cena seguinte, ele cai na banheira enquanto segura um secador de cabelos ligado, e é eletrocutado!

Explique por que Mel Gibson (no filme) foi eletrocutado por cair em uma banheira (somente com água) com um secador de cabelos ligado. Considere em sua resposta as particularidades do transmissor da corrente elétrica.

____
____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

A água da banheira transmitiu a corrente elétrica que vinha do secador ligado.

A água é capaz de transmitir corrente elétrica porque sofre ionização, ainda que em uma taxa baixa. A formação de H^+ *e de* OH^-*, íons positivos e negativos, faz com que esta substância se torne apta a conduzir corrente elétrica.*

AFINAL, O QUE É pH?

O pH (potencial de hidrogênio iônico) é uma medida de o quanto uma solução possui íons H^+. Medir o quanto há de prótons livres na solução é o mesmo que medir o seu grau de acidez.

Soluções com muitos prótons livres serão, portanto, classificadas como muito ácidas, ao passo que aquelas com baixa concentração de prótons livres serão pouco ácidas.

A escala de pH foi desenvolvida de tal forma que, por ela, é possível classificar as soluções em ácidas, neutras ou básicas.

Calcular o pH de uma solução não é difícil, mas é preciso que você tenha entendido o cálculo da constante de dissociação da água, apresentado na seção anterior.

O pH de uma solução é definido, como você já sabe, pela concentração de prótons presentes nela. Assim, uma solução que tenha $[H^+] = 10^{-2}$ (0,01) possui mais prótons do que uma outra que apresente $[H^+] = 10^{-5}$ (0,00001).

Para transformar esses valores de concentração de H^+ em uma escala, um bioquímico chamado Sören P. T. Sörensen adotou a seguinte expressão matemática:

$pH = - \log [H^+]$

Calma, calma! Pode até parecer complicado à primeira vista, mas você logo perceberá o quanto é simples obter o pH de uma solução. Se você não se lembra de como calcular logaritmos, é fundamental que leia com atenção o boxe a seguir.

Como é mesmo que se calcula logaritmo?
Antes de mais nada, é bom que você leia uma definição formal para logaritmo: "Diz-se que o logaritmo de um número real numa dada base é o expoente a que é necessário elevar a base de modo a obter o número." Vejamos isso em termos práticos:

A expressão anterior se lê "log de a na base b". Para calcular o log de "a" na base "b", precisamos elevar "b" a um determinado expoente, de forma que esta operação dê "a" como resultado. A base não é chamada assim à toa: ela será a base para um determinado expoente, de forma que o resultado obtido seja o número do qual se quer saber o log.
Veja um exemplo numérico:

$\log_2 16 = x \rightarrow 2^x = 16 \rightarrow 2^x = 2^4 \rightarrow x = 4$

$16 = 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$

Agora imagine que a base para cálculo do log não seja 2, mas sim 10 (lembre-se de que, quando não há base escrita, ela sempre é 10). Sempre teremos uma potência de 10 como resultado do logaritmo do número real. Veja:

$\log 100 = x \rightarrow 10^x = 100 \rightarrow 10^x = 10^2 \rightarrow x = 2$

$100 = 10 \times 10 = 10^2$

Se tivéssemos escrito o número do qual se quer obter o logaritmo diretamente na forma de uma potência de 10, ficaria mais simples ainda, concorda?

$\log 10^5 = x \rightarrow 10^x = 10^5 \rightarrow x = 5$

Viu como não é nenhum bicho-de-sete-cabeças? Você acabou de aprender o que precisa para calcular o pH de uma solução!

Mas voltemos à expressão que define o pH de uma solução:

$pH = - \log [H^+]$

Você já sabe que, quando escrevemos "log" sem colocar nenhum número subscrito (sem mencionar a base), significa que estamos calculando o logaritmo na base 10. Logo, o pH de uma solução é definido, em parte, pelo log na base 10 da $[H^+]$.

Ora, a concentração de prótons é sempre expressa em potências de 10. Isso facilita o cálculo do pH de uma solução, concorda? Veja um exemplo:

Para calcular o pH de uma solução que tenha a $[H^+] = 10^{-3}$:

$pH = - \log [H^+]$

ou, se preferir escrever com as parcelas em posições trocadas (e ter uma expressão no mesmo formato daquela com a qual você aprendeu a calcular o logaritmo no boxe anterior)...

$- \log [H^+] = pH$

Substituindo [H^+] pela concentração do nosso exemplo...

$- \log 10^{-3} = pH$

Desenvolvendo esta expressão por partes, temos:

$10^{pH} = -(10^{-3}) \rightarrow pH = -(-3) \rightarrow pH = 3$

Assim, o pH de uma solução que tenha [H^+] = 10^{-3} M é 3. Calculando o logaritmo, foi possível criar uma escala de pH baseada nas concentrações de hidrogênio livres em uma solução. Não importa se a [H^+] é 10^{-1}M ou 10^{-10} M, pois quando expressarmos o pH desta solução, teremos um número natural (que, nesses dois exemplos, seria 1 ou 10).

É para ter um número natural como valor de pH que o dinamarquês que propôs este cálculo colocou o sinal de "-" (negativo) na frente do resultado do log. Assim, ao invés de ter uma escala com valores negativos (por exemplo, pH = –3), temos sempre números positivos.

Quer saber se esses conceitos estão, de fato, claros? Faça a atividade a seguir.

ATIVIDADE

2. Calculando o pH de uma solução – I

Esta atividade é para você fixar a maneira de calcular o pH de uma solução. Faça quantas vezes achar necessário até não ter mais nenhuma dificuldade nesse procedimento.

a. Calcule o pH de uma solução cuja [H^+] = 10^{-2} M:

____

b. Calcule o pH de uma solução cuja [H^+] = 10^{-8} M:

____

c. Calcule o pH de uma solução cuja [H^+] = 10^{-4} M:

____

d. Calcule o pH de uma solução cuja $[H^+] = 10^{-7}$ M:

____

____

____

____

____

e. Calcule o pH de uma solução cuja $[H^+] = 10^{-12}$ M:

____

____

____

____

____

RESPOSTA COMENTADA

Como o passo-a-passo do cálculo do pH está bastante discriminado na aula, nesta resposta você encontrará apenas a resolução do problema, sem maiores explicações. Caso tenha dúvidas, volte ao texto da aula e compare, etapa por etapa, o que você fez e identifique o ponto em que errou. Se ainda assim não esclarecer todas as suas dúvidas, procure o tutor, pois este assunto é muito importante na sua formação bioquímica e pode ser aplicável a qualquer área de pesquisa pela qual você se interesse.

a. $pH = -\log [H^+]$ $-\log [H^+] = pH$ $-\log 10^{-2} = pH$ $-(10^{-2}) = 10^{pH}$ $-(-2) = pH \rightarrow pH = 2$ b. $pH = -\log [H^+]$ $-\log [H^+] = pH$ $-\log 10^{-8} = pH$ $-(10^{-8}) = 10^{pH}$ $-(-8) = pH \rightarrow pH = 8$ c. $pH = -\log [H^+]$ $-\log [H^+] = pH$ $-\log 10^{-4} = pH$		$-(10^{-4}) = 10^{pH}$ $-(-4) = pH \rightarrow pH = 4$ d. $pH = -\log [H^+]$ $-\log [H^+] = pH$ $-\log 10^{-7} = pH$ $-(10^{-7}) = 10^{pH}$ $-(-7) = pH \rightarrow pH = 7$ e. $pH = -\log [H^+]$ $-\log [H^+] = pH$ $-\log 10^{-12} = pH$ $-(10^{-12}) = 10^{pH}$ $-(-12) = pH \rightarrow pH = 12$

Após executar a Atividade 2, você certamente já sabe calcular o pH de uma solução. Você sabe também ordenar os resultados encontrados de acordo com o grau de acidez? Qual das soluções é mais ácida: pH 2, 8, 4, 7 ou 12?

O que indica o grau de acidez de uma solução é a $[H^+]$ presente. Assim, uma solução cuja concentração de H^+ seja 10^{-1} (0,1 M) é mais ácida do que uma que tenha $[H^+] = 10^{-9}$ M (0,000000001 M). Se você pensar nos valores de pH derivados das concentrações 10^{-1} e 10^{-9}, 1 e 9, perceberá que quanto mais baixo o valor do pH, mais ácida é a solução, pois maior é a concentração de H^+.

Para identificar a solução mais ácida da Atividade 2, é só pensar naquela que apresenta o menor valor (que significa maior $[H^+]$): a solução da letra a, cujo pH vale 2, é a mais ácida de todas.

!

Mais baixo significa mais alto!
Como o pH é calculado por logaritmo na base 10 de um número que é uma potência de 10 elevada a um expoente negativo ($[H^+]$), quanto menor o valor encontrado para o pH, mais ácida é a solução em questão. Assim, valores mais baixos de pH significam acidez mais alta!

MAS ATÉ QUE VALOR DE pH É POSSÍVEL ENCONTRAR?

Para responder a essa pergunta, é preciso voltar a algumas informações do início desta aula.

Uma substância neutra é aquela que tem a mesma quantidade de íons que causam acidez (H^+) e de íons que causam basicidade, isto é, capazes de tornar o meio alcalino (OH^-). Por ter a mesma quantidade (concentração) de ambos, eles se neutralizam.

A água pura é uma substância-referência de neutralidade, ou seja, há nela a mesma quantidade de H^+ e OH^-.

Lembra do produto iônico da água (K_W) do início da aula?

$K_W = [H^+] [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

Esta expressão nos diz que a concentração de H^+ multiplicada pela concentração de OH^- é igual a $1,0 \times 10^{-14}$ M. Sendo a água uma substância neutra, este valor deve ser "dividido" igualmente entre $[H^+]$ e $[OH^-]$. Considerando as regras matemáticas sobre operações com potências e sabendo que $[H^+] = [OH^-]$, o valor para cada uma dessas concentrações é $1,0 \times 10^{-7}$ M.

Operações com potências
Existem diversas regras que regem as operações matemáticas envolvendo potências. De seu interesse para esta aula, somente é relevante a que explica como multiplicar e dividir números que estão expressos na forma de potências de 10.
As regras são simples:

1. Toda vez que você estiver MULTIPLICANDO números com a mesma base, que estejam elevados a algum expoente, você deve SOMAR OS EXPOENTES. Veja exemplos:

$10^3 \times 10^5 = 10^8$

$2^2 \times 2 = 2^3$ (lembre-se de que números sem expoente expresso estão sempre elevados a 1)

$10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$

$10^{-2} \times 10^2 = 10^0 = 1$ (o resultado de qualquer número elevado a zero é sempre 1)

2. Toda vez em que você estiver DIVIDINDO números com a mesma base, que estejam elevados a algum expoente, você deve SUBTRAIR OS EXPOENTES. Veja os exemplos:

$10^3 \div 10^5 = 10^{-2}$

$2^2 \div 2 = 2$

$10^{-7} \div 10^{-7} = 10^0 = 1$

$10^{-2} \div 10^2 = 10^{-4}$

Se multiplicamos $[H^+]$ por $[OH^-]$ – que têm valores idênticos – e o resultado for $1,0 \times 10^{-14}$, significa que $[H^+] = 10^{-7}$ M e [OH-] = 10^{-7} M, pois estes dois valores multiplicados resultam em 10^{-14}.

Sem perceber, você acabou de achar os valores que fornecem os limites máximo e mínimo de pH. Como? Muito simples: se colocamos ácidos ou bases em solução aquosa, é possível alterar a concentração de $[H^+]$ (adicionando ácidos) ou de $[OH^-]$ (adicionando bases), de forma a aumentar o seu grau de acidez ou de basicidade. Considerando que em água $[H^+] \times [OH^-]$ sempre será igual a $1,0 \times 10^{-14}$ M, aumentar a concentração de prótons significa diminuir a de hidroxilas.

Portanto, o valor máximo para o pH de uma solução é 14, pois a concentração mínima de hidrogênios possível é 10^{-14} M (**Tabela 6.1**).

Tabela 6.1: Exemplos de concentrações de H^+ e suas concentrações de OH^- correspondentes.

$[H^+]$	$[OH^-]$
$10^0 = 1$	10^{-14}
10^{-2}	10^{-12}
10^{-6}	10^{-8}
10^{-7}	10^{-7}
10^{-14}	$10^0 = 1$

Mostrando em cálculos:

$pH = - \log [H^+]$

$- \log [H^+] = pH$

$- \log 10^{-14} = pH$

$- (10^{-14}) = 10^{pH}$

$- (-14) = pH \rightarrow pH = 14$

Então, quando a concentração de prótons em solução é mínima (valendo 10^{-14} M), o grau de acidez desta é mínimo também. Na escala de pH, o valor para a menor acidez é o maior valor da escala, ou seja, 14.

É importante que você perceba que numa situação em que a concentração de H^+ é mínima, a de OH- é máxima (volte à **Tabela 6.1**, se continuar com dúvidas). Quando uma solução apresentar 10^{-14} M de $[H^+]$, a concentração de OH^- será máxima (10^0), ou seja, 1 M. Matematicamente, isso se explica assim:

$$[H^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$10^{-14} \times [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-14}}$$

$$[OH^-] = 10^0 = 1{,}0$$

Usando a mesma lógica, quanto você acha que vale a concentração de H^+ quando a concentração de OH^- é mínima?

Se você respondeu que também vale 1,0 M, acertou, pois o cálculo matemático é o mesmo:

$$[H^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] \times 10^{-14} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-14}}$$

$$[H^+] = 1{,}0$$

Ora, se pensarmos em potências de 10 novamente, como você já viu no boxe explicativo, e é possível que se lembre do Ensino Fundamental, todo número elevado a zero (inclusive o 10) dá 1 como resultado. Ou seja, uma concentração de H^+ igual a 1 é o mesmo que $[H^+] = 10^0$ M.

Aonde chegamos com isso tudo? Na amplitude da escala de pH, o valor mínimo é zero e o máximo, 14.

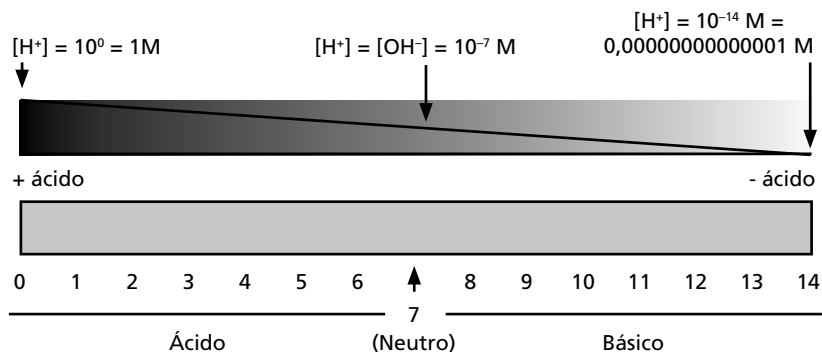



Figura 6.2: Escala de pH. Os valores de pH aumentam à medida que as concentrações de H^+ diminuem, sendo os valores mínimo e máximo, respectivamente, 0 e 14. Quando as concentrações de prótons e hidroxilas são iguais, o valor de pH é 7, exatamente o valor médio da escala.

!

Qual é o pH da água pura?

Você acabou de aprender que a água é uma substância neutra, ou seja, que possui a mesma concentração de H^+ e OH^-. Esta concentração vale, como você também já aprendeu, 10^{-7} M. É ela que deve ser utilizada para calcular o pH da água:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$-\log [H^+] = pH$$

$$-\log 10^{-7} = pH$$

$$-(10^{-7}) = 10^{pH}$$

$$-(-7) = pH \rightarrow pH = 7$$

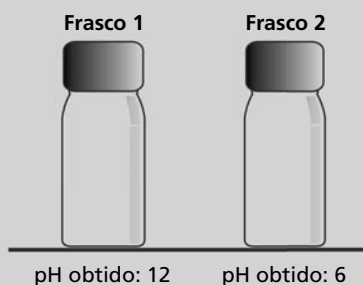
Assim, o pH da água, bem como o de toda substância neutra, é 7!

A seguir, você encontrará três atividades para ajudá-lo a se tornar craque em calcular o pH de uma solução e identificar soluções como ácidas ou básicas. Não deixe de fazê-las, pois as aulas seguintes dependem de você aprender bem os conceitos de pH, acidez e basicidade.

ATIVIDADE

3. Ácido ou básico?

Um estudante de iniciação científica preparou duas soluções: uma de ácido acético (CH_2COOH – ácida) e outra de hidróxido de sódio (NaOH – básica). Como estava tarde, ele saiu com pressa do laboratório e esqueceu-se de etiquetar os dois frascos, identificando-os corretamente.

No dia seguinte, o estudante percebeu o que havia feito de errado e ficou pensando em como não desperdiçar o seu trabalho e o material que gastou. Decidiu medir os pHs das duas soluções e, desta maneira, identificá-las. Veja o que ele obteve de informações:

Identifique os frascos corretamente, dizendo o que é a solução de cada frasco (ácido acético ou hidróxido de sódio);

Frasco 1: ____

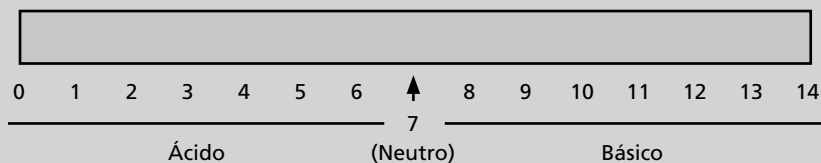
Frasco 2: ____

RESPOSTA COMENTADA

Olhe novamente a escala de pH:

0 1 2 3 4 5 6 ↑ 8 9 10 11 12 13 14

7

Ácido (Neutro) Básico

Olhando para esta escala, é simples deduzir que a solução do frasco 1, que apresentou pH = 12, é a solução básica, ou seja, a de hidróxido de sódio. O frasco 2, com pH 6, é o que contém ácido acético.

ATIVIDADE

4. Calculando o pH de uma solução – II

Um técnico de laboratório acabou de preparar uma solução com 0,1 M de HCl. O HCl é um ácido forte que sofre dissociação completa em água, ou seja, todos os hidrogênios do HCl ficarão livres na forma de H^+ (a concentração que você puser de HCl em água é a concentração de H^+ que encontraremos livres).

O chefe do laboratório pediu ao técnico que lhe desse uma solução de pH = 1 para realizar um experimento.

Pergunta: o técnico pode entregar ao seu chefe a solução de HCl 0,1 M que acabou de preparar ou precisará de outra? Justifique matematicamente sua resposta.

____
____
____
____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Para saber se a solução recém-preparada pelo técnico pode ser usada pelo chefe do laboratório, é preciso descobrir seu pH.

O técnico preparou uma solução de HCl 0,1 M. Considerando que este ácido sofre dissociação de 100%, a $[H^+]$ encontrada quando adicionamos este ácido à água é de 0,1 M também. Escrevendo esse valor na forma de potências de 10, temos que a solução preparada apresenta $[H^+] = 10^{-1}$ M.

O próximo passo é calcular o pH:

$$pH = -\log [H^+]$$
$$-\log [H^+] = pH$$
$$-\log 10^{-1} = pH$$
$$-(10^{-1}) = 10^{pH}$$
$$-(-1) = pH \rightarrow pH = 1$$

A solução que o técnico praparou, portanto, pode ser dada ao chefe do laboratório para fazer o experimento.

pH, TUDO BEM; MAS O QUE É pOH?

Não é comum, mas você pode ouvir falar, em vez de grau de acidez, grau de basicidade, que é medido pelo pOH. Algum mistério? Nem pensar! A lógica de cálculo do pOH é exatamente a mesma do pH, só que em vez de utilizar a concentração de H^+ utiliza-se a de OH^-, aplicando-a exatamente na mesma fórmula que você já aprendeu tão bem para calcular o pH. Assim, para uma solução que apresente $[OH^-]$ de 10^{-1} M, o pOH será 1, e isso quer dizer que esta solução é bastante básica.

Considerando que o cálculo do pOH vem também do valor do produto iônico da água ($K_W = [H^+] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$), seu valor máximo também é 14, e é complementar ao valor do pH (assim como os valores de concentração de H^+ e OH^- são complementares até 10^{-14}). A maneira mais simples de calcular o pOH de uma solução, portanto, é utilizar o próprio valor de pH, pois:

$$pH + pOH = 14$$

Com isso, queremos dizer que:

1. em uma situação em que o valor de pH é máximo, ou seja, 14, a concentração de H^+ é mínima; a $[OH^-]$, por ser inversamente proporcional à de H^+, é máxima ($[OH^-] = 10^0 = 1$ M). Assim, pOH = 0 – valores de pOH baixos indicam alta basicidade e, portanto, baixíssima acidez;

2. quando o pH é mínimo (isto é, pH = 0 e $[H^+] = 10^0 = 1$ M), o pOH será máximo, valendo 14 (pois $[OH^-] = 10^{-14}$). Um valor alto de pOH, portanto, indica uma basicidade mínima e uma acidez máxima;

3. quando pH = pOH, estamos diante de uma solução neutra, onde $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

ATIVIDADE

5. Calculando o pH e o pOH de uma solução

Considere uma solução 0,01M de NaOH, uma base muito forte que se dissocia completamente em água (todas as hidroxilas do NaOH estão dissociadas em água, ou seja, livres na forma de OH^-). Perguntas:

a. Qual é a $[OH^-]$ presente nesta solução?

____

____

b. Sabendo que o produto iônico da água (K_W) = 1,0 x 10^{-14}, qual é a $[H^+]$ presente nesta solução?

____

____

c. Qual é o pH desta solução?

____

____

d. Qual é o pOH desta solução?

____

____

RESPOSTA COMENTADA

a. O hidróxido de sódio é uma base muito forte, que se dissocia completamente em água. Assim, a concentração de NaOH de uma solução é essencialmente a mesma concentração de OH^- que encontraremos nela, portanto, 0,01 M (10^{-2} M).

b. Uma $[OH^-]$ = 0,01M é o mesmo que $[OH^-] = 10^{-2}$ M. Considerando o K_W e as regras de operações com potências em números de mesma base:

$$K_W = [H^+] \times [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] \times 10^{-2} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-2}}$$

$$[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-12}$$

Ou seja, a concentração de prótons nesta solução de NaOH 0,01 M é 10^{-12} M.

c. Sabendo que $[H^+] = 10^{-12}$, para calcular o pH é necessário apenas aplicar a expressão:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$-\log [H^+] = pH$$

$$-\log 10^{-12} = pH$$

$$-(10^{-12}) = 10^{pH}$$

$$-(-12) = pH \rightarrow pH = 12$$

d. Como você viu, existem duas maneiras de calcular o pOH. Podemos utilizar a concentração de OH-, encontrada no item a, e aplicá-la à expressão:

$$pOH = - \log [OH^-]$$
$$- \log [OH^-] = pOH$$
$$- \log 10^{-2} = pOH$$
$$- (10^{-2}) = 10^{pOH}$$
$$- (-2) = pOH \rightarrow pOH = 2$$

... ou podemos simplesmente utilizar o valor de pH calculado no item c e:

$pH + pOH = 14 \rightarrow 12 + pOH = 14 \rightarrow pOH = 14\text{-}12 \rightarrow pOH = 2$

COMO MUDAR O PH DE UMA SOLUÇÃO?

Até agora, você aprendeu como calcular o grau de acidez de uma solução e enquadrá-lo em uma escala mundialmente utilizada, a escala de pH. Mas reparou que você aprendeu a calcular o pH de uma solução como um parâmetro estático, isto é, como um parâmetro inalterável?

A verdade é que o grau de acidez de uma solução pode ser alterado. Esse fenômeno acontece tanto pela adição de mais prótons quanto pelo aumento da concentração de OH^- (que resulta, como você já sabe pelo K_W da água, em uma diminuição concomitante da concentração de H^+).

Imagine que em um frasco há 100 mL de uma solução de HCl (um ácido forte; portanto, totalmente dissociado) na concentração de 0,1 M (10^{-1} M). Ora, se há 10^{-1} M de ácido forte, há 10^{-1} M de H^+ também, e o pH vale 1.

Agora imagine também que quiséssemos neutralizar esta solução, ou seja, fazê-la alcançar pH 7. Para que isso aconteça, é necessário igualar as concentrações de H^+ e de OH^-. É recomendável que, para esse procedimento, seja utilizada uma base forte, como o NaOH, por exemplo. Considerando uma solução de NaOH na mesma concentração da solução de HCl (0,1M), quanto de volume teremos que adicionar aos 100 mL para que a solução, no final, tenha pH 7?

Ora, o NaOH é uma base forte e se dissocia completamente em água. Assim, usar uma solução 0,1 M de NaOH é o mesmo que utilizar 0,1 M de OH^-. O "M" que vem logo em seguida ao "0,1", como você

já aprendeu, significa molaridade. A molaridade é uma unidade química que diz quantos moles de uma substância há em um litro de solução.

Pense um pouco: se uma solução de HCl 0,1 Molar tem 0,1 mol de H^+ por litro, para neutralizá-la será necessário adicionar a mesma quantidade de OH^-. Assim, para neutralizar os 100 mL da solução de HCl 0,1 M com uma solução 0,1 M de NaOH, serão necessários 100 mL também!

!

Reações de neutralização
Sempre que estivermos falando de reações de neutralização, tenha em mente que o objetivo é fazer com que as concentrações de H^+ e de OH^- se igualem e, portanto, o pH da solução seja 7.
Para calcular o volume necessário para neutralizar uma substância ácida com uma básica (ou vice-versa), você precisa pensar em quantidades: avaliar a quantidade de H^+ presente em uma e, assim, descobrir a quantidade de OH^- que deve ser adicionada para que tenhamos $[H^+] = [OH^-]$!

A Atividade Final desta aula é mais difícil do que as outras atividades que você já fez até agora. É uma atividade-desafio, que vai proporcionar a você a chance de integrar todos os conteúdos desta aula e o das três anteriores, além de desenvolver mais seu raciocínio químico. Embora seja mais difícil do que de costume, ela é encaminhada passo a passo, para que você não se perca e consiga realizá-la com sucesso. Não deixe de fazê-la. Boa sorte!

CONCLUSÃO

Monitorar a acidez dos meios é importante fisiologicamente. Nos exames de urina, por exemplo, um dos indicativos de que há quadro de infecção é a alteração do pH deste líquido. Para que um médico entenda os dados dos laboratórios de análises clínicas, é fundamental que estejam todos falando de um parâmetro único, ou seja, de uma única escala de medição de acidez.

Você pode até não ter se dado conta ainda, mas saber o quanto uma substância é ácida é importante para o seu dia-a-dia. Se alguém lhe diz que está com gastrite, certamente terá de evitar alimentos ácidos. Assim, Coca-Cola, vinagre, suco de limão, cerveja e vinho se tornam

elementos quase proibitivos à dieta. Veja a seguir, por curiosidade, alguns pHs de substâncias conhecidas e de alguns fluidos corpóreos:

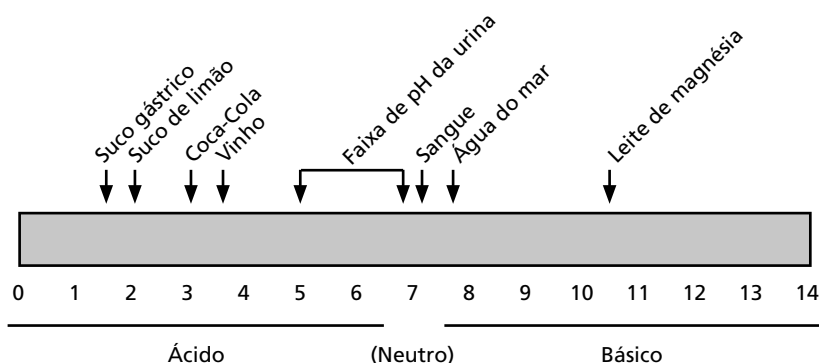
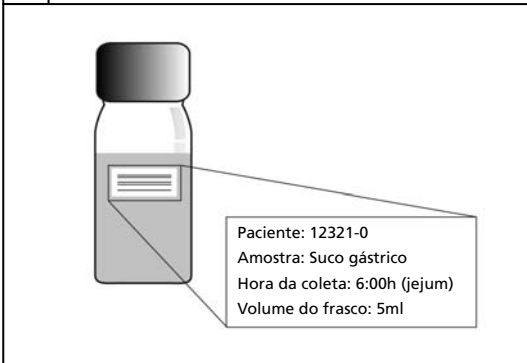
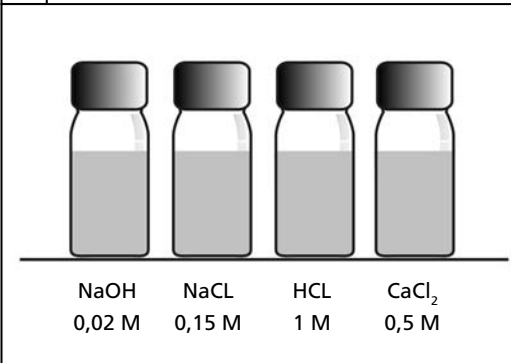



Figura 6.3: Valores de pH de algumas substâncias conhecidas.

Como cientista, independentemente da área a que se dedicar, provavelmente você precisará saber calcular o pH de uma solução. Imitar o ambiente de uma célula para monitorar o comportamento de uma proteína, a atividade de uma enzima, crescer microorganismos em cultura para estudar aspectos que indiquem como sanar as doenças causadas por eles, dentre muitas outras situações, são demandas possíveis para esse conhecimento. Para professores de Ciências, é importante propor para seus alunos experiências que permitam a eles a experimentação de um conceito na prática. Muitas vezes, propondo aulas práticas para enriquecer o processo de aprendizagem do seu aluno, saber calcular o pH será importante!

Desafio!

Uma das maneiras de monitorar a saúde do corpo de um indivíduo é medir o pH dos seus líquidos corporais. É possível fazer isso, provocando a mudança do pH do líquido corpóreo (uma solução de pH desconhecido) adicionando uma solução de pH de valor conhecido até alcançar a neutralidade (pH = 7). Neste caso, de acordo com o volume utilizado da solução conhecida, é possível inferir o valor do pH do líquido corpóreo. Analise as informações 1, 2 e 3 e, em seguida, responda:

1 Amostra

3 Estoque de soluções do laboratório

2 Definição

Suco gástrico: secreção produzida pelas células da mucosa estomacal, composta basicamente de ácido clorídrico (HCl) e pepsina.

Sabendo que o técnico que analisou a amostra de suco gástrico gastou 2,5 mL de uma solução do estoque do laboratório para neutralizá-lo:

a. Identifique a solução utilizada para reação de neutralização.

b. Calcule quantos moles de OH^- estão presentes nos 2,5 mL utilizados para a neutralização do suco gástrico.

c. Calcule a concentração (molar) de H^+ no suco gástrico.

d. Determine o pH do suco gástrico.

RESPOSTA COMENTADA

a. Para neutralizar uma solução de suco gástrico, composto basicamente por HCl (que é um ácido forte), é necessário utilizar uma base forte. Portanto, dentre as soluções presentes no estoque do laboratório, o técnico certamente escolheu a de NaOH 0,02 M.

b. O NaOH é uma base forte e se dissocia completamente em água. Assim, a concentração de NaOH gera a mesma concentração de hidroxilas (OH^-) livres.

Nesta solução de NaOH 0,02 M, temos 0,02 moles de OH^- em 1 L de solução, ou, se preferir, em 1.000 mL de solução. Para saber quanto de OH^- está presente nos 2,5 mL utilizados para neutralizar o suco gástrico, é só fazer uma regra de três:

0,02 moles ------- 1.000 mL

x moles ----------- 2,5 mL

$$x = \frac{0,02 \times 2,5}{1.000} \rightarrow x = 0,00005 \rightarrow x = 5 \times 10^{-5} \text{ de } OH^-$$

Então, há 5×10^{-5} moles de OH^- em 2,5 mL de NaOH 0,02 M.

c. Para neutralizar uma solução, é necessário igualar suas concentrações de H^+ e de OH^-. Ora, se o técnico do laboratório utilizou 5×10^{-5} moles de OH^- para atingir o pH 7, significa que era essa a quantidade de H^+ que havia presente nos 5 mL da amostra de suco gástrico.

Lembrando que molaridade é quantidade de moles presentes em 1 L (1.000 mL)...

5 mL --------- 5×10^{-5}

1.000 mL ----- x

$$x = \frac{1.000 \times 5 \times 10^{-5}}{5} \rightarrow x = \frac{10^3 \times 5 \times 10^{-5}}{5}$$

$$x = \frac{5 \times 10^{-2}}{5} \rightarrow x = 10^{-2} \text{ M} \rightarrow x = 0,01 \text{ M de } H^+$$

d. Para calcular o pH de uma solução é só aplicar a fórmula que você já aprendeu tão bem nesta aula:

$$-\log [H^+] = pH$$

Sabendo a [H+], que você obteve na letra c desta atividade:

$$-\log [10^{-2}] = pH$$

$$-10pH = 10^{-2}$$

$$-pH = -2$$

$$pH = 2$$

O pH do suco gástrico do paciente 12321–0 é 2, totalmente dentro da faixa da normalidade.

RESUMO

Ácidos e bases só podem ser classificados desta maneira se estiverem em ambiente aquoso. A dissociação desses dois tipos de compostos altera a neutralidade da água.

Levando em consideração que a água é uma substância-referência de neutralidade, porque, além de sofrer baixíssimo grau de ionização, apresenta concentrações iguais de H^+ e OH^- ($[H^+] = [OH^-]$), colocar ácidos e bases em água faz com que tenhamos alteração de suas concentrações de íons, de forma a torná-la ácida ou básica. Quando a $[H^+] > [OH^-]$, estamos diante de um meio ácido; quando a $[OH^-] > [H^+]$, o meio é básico.

O grau de acidez de uma solução é medido por uma escala conhecida como pH (potencial de hidrogênio). O pH de uma solução é definido pela expressão $-\log [H^+]$, e apresenta valores que variam de 0 a 14. Valores inferiores a 7 indicam que a solução é ácida, ao passo que valores superiores a 7 indicam basicidade (alcalinidade).

Para alterar o pH de uma solução, é necessário alterar a sua concentração de H, quer seja adicionando H^+ à solução, quer seja adicionando OH^- (que faz com que a concentração de H^+ diminua automaticamente, de acordo com o produto iônico da água – K_w).

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Dependendo da solução em questão, adicionar ácidos ou bases pode não alterar o pH. Soluções como esta são chamadas tampões. Como elas podem "resistir" à presença de mais prótons sem alterar o pH é o que você aprenderá na próxima aula.

AULA 7

O que é solução-tampão?

Meta da aula

Apresentar o que é solução-tampão e como ela é capaz de manter seu pH constante.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

definir solução-tampão;

calcular o pK de soluções pela equação de Handerson e Hasselbach;

relacionar pK com faixa de tamponamento;

relacionar o sistema de tamponamento do sangue com a taxa respiratória.

Pré-requisitos

Para acompanhar bem esta aula, você vai precisar de alguns conteúdos explorados durante as Aulas 5 e 6, tais como o comportamento dos ácidos em soluções aquosas e o conceito de constante de dissociação.

INTRODUÇÃO

Na Aula 5, discutimos os conceitos de ácidos e bases. Segundo a definição de Bronsted e Lowry, são ácidas as substâncias capazes de doar prótons (H^+) e básicas aquelas capazes de recebê-los.

O grau de acidez de uma solução, como você viu na Aula 6, é medido pela sua concentração de prótons – pelo seu potencial de hidrogênio iônico ou, simplesmente, pH. Assim, o pH de uma solução reflete a sua concentração de prótons, que pode ser máxima, valendo 1M (o que significa pH = 0), ou mínima, valendo 10^{-14}M (o que significa pH = 14).

Se nós perguntarmos o que é preciso para alterar o pH de uma solução, provavelmente você responderá que basta aumentar a sua concentração de H^+ livres, o que pode ser feito por adição de um ácido forte, por exemplo, HCl (ácido clorídrico). No entanto, algumas moléculas apresentam propriedades que podem impedir que isso aconteça. Não é toda solução aquosa que sofre imediatamente alteração de pH frente à adição de H^+ proveniente de um ácido dissociado.

São essas moléculas com propriedades particulares que você verá na aula de hoje.

O QUE É SOLUÇÃO-TAMPÃO?

Uma gota de uma solução 1M de HCl (ácido clorídrico) adicionada em água pura muda o pH da água, diminuindo-o, concorda? Isso ocorre porque o HCl é um ácido forte, que se dissocia completamente quando adicionado em água, aumentando a concentração de H^+ livre.

Mas... se os prótons liberados pela dissociação de um ácido em água não ficassem livres? O pH da solução seria alterado?

Parecem estranhas essas perguntas, mas o fato é que existem algumas moléculas com uma propriedade especial: associarem-se a prótons ou liberá-los, de acordo com o meio em que se encontram (se ácido ou básico). Essa propriedade faz com que elas sejam capazes de manter o pH de uma solução inalterado, mesmo quando adicionamos um ácido. Quando estão em solução aquosa, essas moléculas dão origem àquilo que chamamos **SOLUÇÃO-TAMPÃO**.

SOLUÇÃO-TAMPÃO

Solução que possui a capacidade de resistir a variações no seu pH, quando lhe é adicionado um ácido ou uma base.

ATIVIDADE

1. Definindo tampões

Imagine que você esteja em um laboratório onde haja dois bécheres: um com água pura e outro com uma solução-tampão que você precisa utilizar em um experimento (e que tenha pH em torno de 7). Estes bécheres não estariam identificados, mas você precisaria fazê-lo rapidamente, pois necessitaria do tampão dali a pouco para uma experiência com seus alunos.

Para identificá-los, portanto, você procedeu da seguinte maneira:

1. separou um pouco de cada solução em um recipiente menor;
2. colocou um indicador de pH junto com as soluções em cada um desses recipientes. Esse indicador de pH funciona na faixa de 3,0-4,5, ou seja, indica pHs ácidos. Quando o pH de uma solução está acima de 4,5, o indicador fica alaranjado; quando o pH é menor do que 3, o indicador torna a solução vermelha;
3. adicionou ácido clorídrico 1M (HCl), um ácido forte, aos dois recipientes, gota a gota.

A solução do recipiente 1 teve sua coloração alterada rapidamente do laranja para o vermelho, ao passo que a do recipiente 2 manteve-se alaranjada.

PERGUNTA: Qual dos recipientes contém a solução-tampão? Justifique sua resposta.

____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Quando adicionamos um ácido forte – como o HCl – a um recipiente onde haja água pura, esse ácido se dissocia completamente de imediato, dando origem a uma grande quantidade de H^+ livres. Esse aumento na concentração de prótons livres faz com que o pH da solução se altere, diminuindo-o.

Na presença do indicador de pH mencionado na atividade (o laranja de metila), substâncias com pH acima de 4,5 mostram-se alaranjadas. Conforme a substância vai-se acidificando, a cor muda para o vermelho.

Um tampão é uma substância capaz de resistir à alteração do pH por possuir grupamentos capazes de interagir com os prótons liberados por um ácido forte, por exemplo. Assim, se a solução do frasco 1 mudou rapidamente de cor, é porque ela não era capaz de resistir à adição de H+ e, portanto, não era o tampão. Conseqüentemente, no frasco 1 temos água pura e, no 2, o tampão.

Os tampões possibilitam que o pH de uma solução resista à adição de ácidos ou bases. Mas que substâncias podem funcionar como tampões? Como o fenômeno de tamponamento ocorre? Para responder a essas perguntas, será preciso retomar alguns conceitos e aprofundá-los. Vamos lá?

FORÇA DE UM ÁCIDO, SUA IONIZAÇÃO E pK

Como você aprendeu na Aula 5, uma reação ácido-base é aquela em que um ácido se dissocia e dá origem a um próton e a um íon negativo, que é chamado de base conjugada do ácido que a originou. Assim:

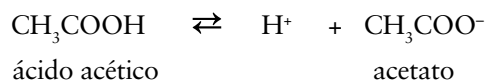
$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

Na reação anterior, o ácido hipotético HA deu origem à base conjugada A-. Os ácidos fortes, assim como as bases fortes, dissociam-se por completo em água, ou seja, geram 100% da sua concentração em prótons e em sua base conjugada.

Ácidos como o clorídrico (HCl), o sulfúrico (H_2SO_4) ou o fosfórico (H_3PO_4) são ácidos fortes, pois se ionizam completamente quando diluídos em água. Mas há ácidos (e bases também) que apresentam um comportamento diferente, não se ionizando por completo quando adicionados em água. Por isso, são considerados ácidos (e bases) fracos.

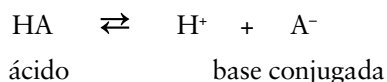
Para você compreender as propriedades dos ácidos e bases fracos em solução, teremos de rever alguns conceitos e definições explorados nas aulas anteriores. Vamos a eles?

Um doador de H^+ e seu aceptor de H^+ correspondente são chamados par conjugado ácido-base. Observe o exemplo a seguir, que mostra a reação de dissociação do ácido acético.

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{acetato}}{CH_3COO^-}$$

O ácido acético e o ânion acetato formam um par conjugado ácido-base.

Os diferentes ácidos, por possuírem características moleculares distintas, apresentam diferentes tendências ao doarem seus prótons em solução. Quanto maior for a tendência, mais forte será o ácido.

Podemos medir essa tendência avaliando o equilíbrio da reação de ionização do ácido. Veja, a seguir, a reação de ionização de um ácido hipotético.

$$\underset{\text{ácido}}{HA} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{base conjugada}}{A^-}$$

Quando essa reação atinge o equilíbrio, podemos calcular sua constante de equilíbrio (K_{eq}), que reflete a relação entre as concentrações de produtos e reagentes nesse ponto. Quando a constante de equilíbrio se refere à reação de ionização de um ácido, como você já aprendeu na Aula 5, podemos chamá-la de K_a.

$$K_{eq} \text{ de um ácido} = K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Olhando para essa equação, podemos deduzir que quanto mais formas não-ionizadas (HA) encontrarmos, menor será o valor de K_a, concorda? Ora, quanto mais formas não-ionizadas, mais fraco é o ácido. Portanto, quanto menor o valor de K_a, mais fraco o ácido é, ou seja, mais formas não-dissociadas são encontradas em solução aquosa.

Para compreender melhor o significado da constante K_a, faça o seguinte:

a) compare os valores das constantes de equilíbrio das reações de ionização dos ácidos listados na **Tabela 7.1**;

b) responda: qual é o ácido mais forte e qual é o mais fraco?

Tabela 7.1: Reações de ionização e constantes de dissociação de algumas substâncias

Substância	Reação de ionização	Ka (M)
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	$7,25 \times 10^{-3}$
Ácido fórmico (HCOOH)	HCOOH ↔ H+ + HCOO-	$1,78 \times 10^{-4}$
Ácido acético (CH_3COOH)	$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$	$1,74 \times 10^{-5}$
Ácido carbônico (H_2CO_3)	$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$4,47 \times 10^{-7}$

Então, qual foi a sua resposta?

Quanto maior for o valor de K_a, maior será a quantidade de formas ionizadas em relação à forma não-dissociada, ou seja, mais forte é o ácido. Assim, dentre os ácidos exemplificados, o fosfórico é o mais forte, enquanto o carbônico é o mais fraco.

Afinal...
$7{,}25 \times 10^{-3} = 0{,}00725$
$4{,}47 \times 10^{-7} = 0{,}000000447$

Lembra que, para estimar graus de acidez, os pesquisadores sentiram necessidade de desenvolver uma escala numérica que representasse a concentração de prótons presente na solução, o pH? Não seria muito mais simples se houvesse também uma escala assim para avaliar se os ácidos são mais fortes ou mais fracos? Certamente que sim! Tal escala foi desenvolvida, e de maneira análoga à escala de pH. Confuso? Calma, vamos a um exemplo!

Imagine duas soluções, X e Y, e suas constantes de dissociação:

$$K_a\, X = 10^{-3}$$
$$K_a\, Y = 10^{-7}$$

Esses valores indicam que a solução X é um ácido mais forte do que o ácido Y, pois sua constante de dissociação no equilíbrio é mais alta. Uma outra maneira de você obter a mesma informação é por meio do pK_a.

Bastante atenção: o pH é definido por $-\log [H^+]$; em analogia, o pK_a foi definido como $-\log K_a$. Assim:

$$pK_a = -\log K_a$$

Para a solução X, temos:

$$pK_a^{\,x} = -\log K_a$$
$$-(10\ pK_a^{\,x}) = 10^{-3}$$
$$-(pK_a^{\,x}) = -3$$
$$pK_a^{\,x} = 3$$

ATIVIDADE

2. Calculando o pK de uma solução
A partir do exemplo que você acabou de ver para a solução X, calcule o pK_a da solução Y.

RESPOSTA COMENTADA

O pK de uma solução é definido por –log da sua constante de dissociação no equilíbrio. Para a solução Y, que foi classificada como ácida ao apresentar uma K_a (e não uma K_b), temos:

$pK_a^Y = -\log K_a$

$-(10\ pK_a^Y) = 10^{-7}$

$-(pK_a^Y) = -7$

$pK_a^Y = 7$

Continuando a analogia entre pH e pK, responda às seguintes questões, para entender e fixar os conceitos ao mesmo tempo:

Uma alta concentração de H^+ resultará em um pH:

( ) alto ( ) baixo

Um ácido que apresente alta constante de dissociação no equilíbrio é:

( ) forte ( ) fraco

Um ácido que apresente K_a baixo terá pK_a:

( ) alto ( ) baixo

Um ácido forte terá pK_a:

( ) alto ( ) baixo

Quanto maior a concentração de prótons em uma solução, menor será o valor de pH desta. Assim, soluções com pH 1 ou 2, por exemplo, são bastante ácidas. Para uma solução ser bastante ácida, ela provavelmente conterá um ácido forte, ou seja, um ácido que se dissocie completamente em água. Esses ácidos apresentam, em solução aquosa, altas concentrações de H^+ e de sua base conjugada, e baixas concentrações de sua forma não-ionizada. Aplicando a expressão que você já aprendeu

para constantes de equilíbrio de uma reação, fica fácil comprovar que a K_a desse tipo de ácido (forte) é alta. Portanto:

– ácidos fortes apresentam alta K_a;

– ácidos fracos apresentam baixa K_a.

Aplicando o logaritmo à constante de dissociação no equilíbrio, é possível observar um fenômeno semelhante ao que acontece com a escala de pH: assim como para pH maior o valor significa que menor $[H^+]$, para pK_a, maior valor significa menor K_a. Ora, menor K_a significa ácido mais fraco, como você já viu. Assim:

– ácidos fortes apresentam pK_a baixo;

– ácidos fracos apresentam pK_a alto.

Assim, quanto menor o pK, mais forte é o ácido!

Você pode estar se perguntando de quem foi a idéia de aplicar logaritmo à constante de equilíbrio em analogia ao que foi feito para graus de acidez (pH). A verdade é que o conceito de pK surge da própria equação de constante de equilíbrio. Veja:

$$K_a = \frac{[H+]\,[A^-]}{[HA]}$$

Rearrumando os termos desta equação, temos:

$$K_a \text{ x } [HA] = [H^+]\,[A^-]$$

$$K_a \text{ x } \frac{[HA]}{[A^-]} = [H^+]$$

Invertendo a ordem das parcelas....

$$[H^+] = K_a \text{ x } \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Aplicando logaritmo negativo a todos os termos da expressão...

$$-\log [H^+] = -\log \left(K_a \text{ x } \frac{[HA]}{[A^-]}\right)$$

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Ora, $-\log [H^+]$ nada mais é do que pH; $-\log K_a$, como você acabou de aprender, é o pK_a. Substituindo essas informações na equação, temos:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Se invertermos o termo – log $[HA]/[A^-]$, o que resultará na mudança de sinal, teremos a seguinte equação:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Essa equação que acabamos de deduzir é muito conhecida no campo da Bioquímica, e foi chamada de Equação de Handerson e Hasselbach, em homenagem aos pesquisadores que a desenvolveram. Dessa equação, podemos deduzir uma informação importante: quando as concentrações do ácido e de sua base conjugada são iguais, a relação $[A^-]/[HA]$ será igual a 1. O log de 1 vale zero. Assim:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-] \quad \text{(base conjugada)}}{[HA] \quad \text{(ácido)}}$$

$$pH = pK_a + 0 \;\rightarrow\; pH = pK_a$$

Então, acabamos de relacionar pH com pK! O que isso tem a ver com os tampões? Simples: para que a relação entre base conjugada e ácido não-ionizado seja 1, é necessário que 50% do ácido esteja dissociado e 50% esteja não-ionizado.

Muitas substâncias podem ser encontradas, em solução aquosa, em duas formas diferentes (com ou sem prótons associados). Isso vai ocorrer em valores de pH próximos ao seu pK, como você vai entender melhor mais à frente, nesta aula, quando estivermos exemplificando as curvas de titulação. Essas substâncias poderão atuar como tampões! Assim, complementando a definição de solução-tampão, que você viu no início desta aula, é possível dizer que uma solução-tampão é aquela em que parte da substância se encontra protonada (ácido na forma não-ionizada) e parte encontra-se desprotonada (na forma de base conjugada). É por meio desse balanço entre formas protonadas e desprotonadas que um tampão impede variações de pH. Mas como? Você vai entender melhor mais adiante, quando estivermos falando das curvas de titulação.

Para o bom funcionamento dos organismos vivos, é necessária a existência de ambientes nos quais o pH se mantenha estável, mesmo após a adição de ácidos ou bases. Muitas moléculas biológicas, como, por exemplo,

as proteínas e os ácidos nucléicos, possuem diversos grupos funcionais que podem ser protonados ou desprotonados. As propriedades dessas moléculas podem variar muito em função do seu estado de protonação. Esse estado, por sua vez, depende da acidez da solução na qual elas se encontram.

O sangue é um exemplo de excelente tampão. Em um adulto normal, o pH sangüíneo é mantido constantemente em 7,4. Condições que promovam uma pequena queda no valor do pH do sangue são extremamente perigosas, sendo esse quadro denominado **ACIDOSE**. Isso ocorre, por exemplo, em casos de diabetes não controlados, devidos à superprodução de ácidos no metabolismo. Se o pH atingir valores próximos a 7,0, graves conseqüências poderão ocorrer, inclusive a morte do indivíduo.

ACIDOSE

Ruptura do equilíbrio ácido-básico do plasma, promovendo a queda do pH do sangue a valores inferiores a 7,4.

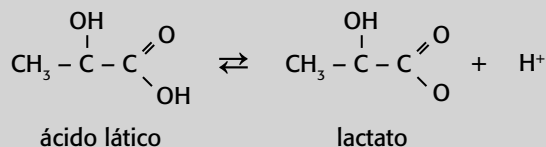
Mais motivos para manter o pH constante
Uma das principais causas da necessidade de manutenção do pH interno dos organismos, seja intracelular ou extracelular, é a grande sensibilidade das enzimas a variações de pH.
Lembra que na Aula 5 falamos um pouco sobre uma enzima presente no estômago, a pepsina? Essa enzima trabalha na sua capacidade máxima no pH do suco gástrico, que é em torno de 2; fora desse pH, ela tem a capacidade de quebrar proteínas (o que é sua função) diminuída.
Assim como a pepsina, todas as enzimas têm um pH no qual as suas atividades são favorecidas. Nos meios intracelulares, o pH fica em torno de 7,4, assim como o pH do sangue. Em valores de pH acima ou abaixo deste, a atividade das enzimas é comprometida e, junto com ela, uma série de funções biológicas, como o metabolismo de nutrientes, a replicação de DNA, a divisão celular, a produção de proteínas de todo tipo, inclusive as estruturais. Dependendo da variação de pH, as enzimas podem não apenas ter sua atividade reduzida como também perder essa atividade completamente. Como isso acontece é assunto para daqui a algumas aulas...

ATIVIDADE

3. Calculando pK pela Equação de Handerson e Hasselbach 2

Talvez você já tenha ouvido falar no ácido lático. Essa molécula é um produto do metabolismo anaeróbio (na ausência de oxigênio) no músculo, quando sujeito a exercício intenso. Uma vez acumulado nas células musculares, o ácido lático pode levar à cãibra.
O ácido lático é um ácido fraco, e sua base conjugada chama-se lactato. Veja a reação:

$$CH_3-CH(OH)-COOH \rightleftarrows CH_3-CH(OH)-COO^- + H^+$$

ácido lático — lactato

Analise a seguinte situação: em uma solução de pH 4,8, há uma concentração de 0,1M de ácido lático. Nesse momento, há, de lactato, 0,01M. Utilizando a Equação de Handerson e Hasselbach, calcule o pK do ácido lático.

RESPOSTA COMENTADA

Para resolver essa atividade, você não precisava fazer nada além de aplicar corretamente a Equação de Handerson e Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{base conjugada}}{\text{ácido não-ionizado}}$$

$$4{,}8 = pK_a + \log \frac{0{,}01}{0{,}1}$$

$$4{,}8 = pK_a + \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}}$$

$4{,}8 = pK_a + \log 10^{-1}$

Resolvendo $\log 10^{-1}$...

$\log 10^{-1} = x$ a $10^{x} = 10^{-1}$ a $x = -1$

Portanto, $\log 10^{-1}$ *vale -1. Substituindo na equação...*

$4{,}8 = pK_a - 1$ a $pK_a = 4{,}8 + 1$ a $pK_a = 5{,}8$.

VOCÊ SABE O QUE É TITULAÇÃO?

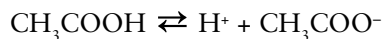
No final da aula passada, você aprendeu como fazer uma reação de neutralização. Naquela ocasião, aprendeu também que é possível descobrir o pH de uma solução utilizando outra solução de caráter contrário ao da concentração conhecida (se ácido, usando uma base; se básico, usando um ácido). Sabendo o volume da solução conhecida utilizado para neutralizar a solução desconhecida, é possível calcular o pH (se não se lembra bem desses cálculos, é bom voltar à Atividade Final da Aula 6).

TITULAÇÃO

Método que utiliza uma solução de concentração conhecida para determinar a concentração de outra solução.

O que você fez na Atividade Final da aula passada nada mais foi do que uma **TITULAÇÃO**, utilizando um ácido forte (o HCl) e uma base forte (o NaOH).

Há outros tipos de titulação, como, por exemplo, a que utiliza uma base forte para titular um ácido fraco. É a essa que vamos nos ater por agora e, para isso, é necessário ver como se comporta um ácido fraco em água. Observe novamente o que acontece com o ácido acético em água:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Um ácido fraco, como você já sabe, não se dissocia por completo em água. O equilíbrio químico da reação (formação de ácido dissociado ou permanência na forma não-ionizada) vai depender do pH do meio em que esse ácido se encontra.

Em um meio (solução) em que o pH esteja baixo (ou seja, em que haja uma concentração alta de H^+), a reação não será favorecida na formação de espécies dissociadas. Assim, em pHs baixos, é possível dizer que a maior parte das moléculas de ácido acético estará na sua forma protonada (**Figura 7.1**).

Em pHs baixos:

$$CH_3COOH \overset{\rightharpoonup}{\longleftarrow} H^+ + CH_3COO^-$$

Em pHs próximos ao pK:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

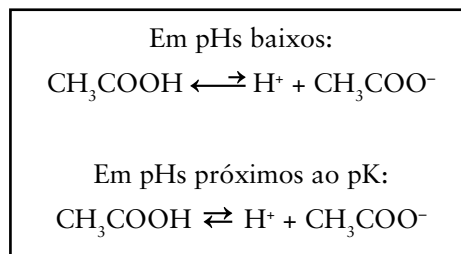



Figura 7.1: Comportamento de um ácido fraco, o acético, em solução aquosa de pH variante. Em valores de pH baixos, a reação favorece as formas não-ionizadas; quando o pH se iguala ao pK, metade das formas é protonada e a outra metade encontra-se dissociada.

Se, pouco a pouco, adicionarmos uma base forte (por exemplo, NaOH 0,1 M) à solução de ácido acético (representaremos por HAc, daqui por diante), a tendência é que o pH da solução vá aumentando, concorda? Lembre-se de que o aumento do pH significa que a concentração de prótons livres está diminuindo e, com isso, estão sendo mais favorecidas as formas dissociadas do ácido fraco em questão. Chegará um momento em que o pH da solução será tal que encontraremos metade das formas

protonadas e metade das formas desprotonadas. Ora, de acordo com o que você está aprendendo nesta aula, o ponto em que 50% são formas protonadas e 50% são desprotonadas nada mais é do que o pK do ácido.

O pK corresponde ao valor de pH no qual o tampão está apresentando sua maior capacidade tamponante.

Qualquer procedimento de titulação pode ser representado por um gráfico que mostre a curva de titulação. No caso do ácido acético/NaOH, a curva de titulação mostrará o comportamento do ácido fraco frente à adição de base forte:

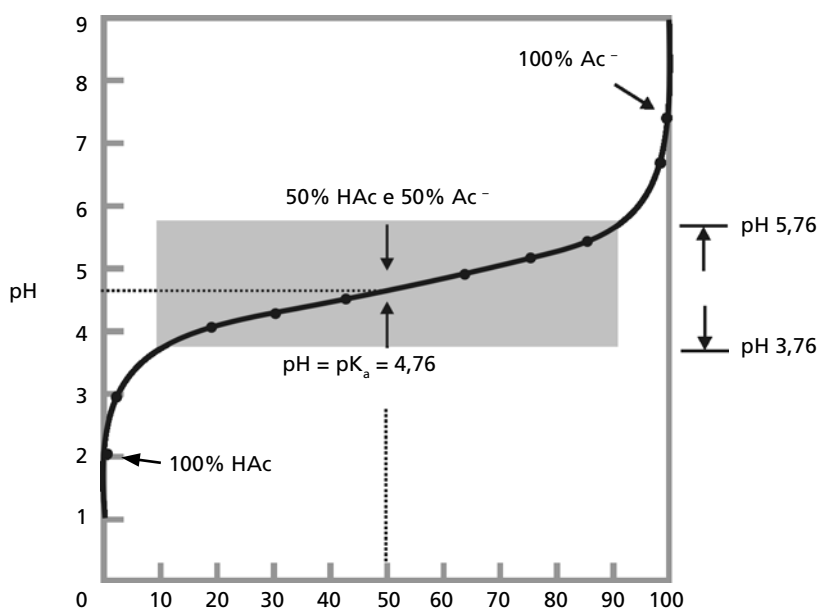



Figura 7.2: Curva de titulação de 100 mL de ácido acético por 100 mL de NaOH. No início do procedimento, o pH é baixo (2) e a concentração de espécies de HAc protonadas é 100%. Conforme vai ocorrendo a adição de base, o pH da solução vai aumentando, até se aproximar do pK do ácido acético. Quando isso acontece (pH = pK), 50% das moléculas de ácido estão dissociadas (Ac^-) e 50% se encontram ainda não-ionizadas. Repare que em pHs próximos ao pK do ácido acético, o pH da solução varia muito pouco frente à adição da base forte. Passando dessa faixa, que é chamada faixa de tamponamento, o número de espécies dissociadas (bases conjugadas formadas) aumenta até atingir 100%, o que ocorre em pH por volta de 7,5.

A faixa de pH próxima ao pK de uma solução de ácido fraco é dita sua faixa tamponante, na qual o tampão funciona, embora não com sua capacidade máxima. Essa faixa fica em torno de 1 ponto abaixo e outro acima do pK do tampão (exemplo: a faixa de tamponamento de um tampão com pK = 4,76 é entre pH 3,76 e 5,76), e nela o ácido fraco funciona como um tampão. Mas você consegue dar uma explicação para isso acontecer?

À medida que adicionamos a base forte à solução de ácido fraco, a relação [base conjugada]/[ácido] muda. O NaOH se dissocia completamente, gerando alta concentração de OH^-. Essas hidroxilas, geradas pela dissociação da base, são neutralizadas pelos H^+ existentes na solução devido à dissociação do ácido fraco, formando água.

A adição de uma base forte a um ácido fraco em pH baixo, portanto, leva à formação de H_2O. Ocorre, como conseqüência, a diminuição da $[H^+]$, o que promoverá uma dissociação adicional do ácido, de forma que o equilíbrio da reação venha a ser novamente atingido. A quantidade de ácido fraco que se dissocia é praticamente equivalente à quantidade de base forte adicionada. Dessa forma, uma grande quantidade de OH^- pode ser adicionada sem que haja uma grande variação no pH da solução.

Na faixa de tamponamento, ou seja, valores de pH próximos ao pK do ácido fraco, a adição de uma grande quantidade de base forte não promove grandes mudanças de pH. Se o ácido fraco não estivesse presente, o pH iria variar muito com uma pequena adição de NaOH, já que não haveria nenhuma fonte de H^+ para neutralizar as hidroxilas (OH^-) adicionadas.

A capacidade tamponante de uma solução também depende da concentração do tampão. Quanto maior a concentração da base conjugada, maior a quantidade de H^+ que pode reagir com ela. Da mesma forma, quanto maior a concentração do ácido conjugado, maior a quantidade de OH^- que pode ser neutralizada pela dissociação do ácido.

ATIVIDADE

4. Qual tampão funcionará?

Foto: Nick Cowie

Fonte: www.sxc.hu cod. 110807

Imagine que você trabalhe em um laboratório de Bioquímica. Um estagiário recém-ingresso pediu-lhe auxílio para executar um experimento. Ele precisava testar a atividade de uma proteína que só funcionava em condições muito restritas: com pH em torno de 7,2.

Para garantir o sucesso do experimento, você sugeriu ao estagiário que fizesse as reações químicas em um meio tamponado, e não em água. Ele perguntou, apontando para uma prateleira com diversos frascos, que tampão deveria utilizar. Você olhou para a prateleira e estes foram os tampões que viu:

1. Tampão tris 0,1 M, pH 7,2
   pK = 8,1
2. Tampão fosfato de sódio 0,1 M, pH 7,2
   pK = 7,2
3. Tampão borato de sódio 0,1 M, pH 10,0
   pK = 9,2
4. Tampão acetato de sódio 0,1 M, pH 3,5
   pK = 4,7

Analisando os pKs, qual tampão você indicaria para o estagiário?

____

____

RESPOSTA COMENTADA

O pK é o valor de pH em que metade das moléculas está protonada e a outra metade não. Nesse valor, a capacidade tamponante de uma substância-tampão é máxima. Assim, ao fazer um experimento para o qual a manutenção do pH é importante, é indicado escolher um tampão cujo pK seja próximo ao pH que você precisa manter. Portanto, o tampão que você deveria ter sugerido ao estagiário é o tampão fosfato de sódio (2).

Se você pensou em sugerir o tris, não acertou por pouco. O tris é capaz de tamponar uma solução de pH 7,2, mas nesse pH não é um tampão eficiente, pois está a quase uma unidade de pH distante do seu pK.

UM EXEMPLO BIOLÓGICO: NOSSO SANGUE COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO

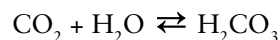
Agora você entendeu como funcionam as soluções-tampão. Assim, podemos definir como solução-tampão aquela formada por um ácido fraco (doador de prótons) e sua base conjugada (aceptora de prótons).

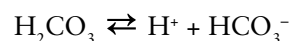
Na faixa de pH próxima ao valor pK (aproximadamente entre uma unidade de pH acima e uma unidade de pH abaixo do pK), a adição de H^+ ou OH^- tem efeitos muito menores sobre o pH do meio do que em pHs fora da faixa tamponante.

Por exemplo, o par $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{-2} apresenta um pK de 6,86, sendo um tampão efetivo entre os pHs 5,9 e 7,9. Já o par NH_4^+/NH_3, cujo pK é 9,25, pode agir como tampão entre os pHs 8,3 e 10,3. Note que a faixa de tamponamento de diferentes soluções-tampão pode variar e que isso acontece de acordo com o pK do ácido fraco presente na solução.

Nosso sangue tem um sistema de tamponamento eficiente, pois pequenas variações no pH sangüíneo podem ser fatais para o indivíduo. O sistema de tamponamento do sangue é mais complexo do que os outros sistemas-tampão usados como exemplo ao longo desta aula, e se chama sistema bicarbonato (HCO_3^-). Não sabe de onde vem essa molécula? Vai descobrir já já!

O gás carbônico (CO_2) que expiramos vem do metabolismo celular, que o lança na corrente sangüínea para que possa ser eliminado pelos pulmões. Na presença de água, esse CO_2 que está dissolvido no sangue pode participar de uma reação que origina o ácido carbônico. No equilíbrio, essa reação é:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

O ácido carbônico, como todo ácido, pode sofrer dissociação, gerando um próton e sua base conjugada, que é o bicarbonato. No equilíbrio, temos:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Repare que as duas reações apresentadas são reversíveis, isto é, podem acontecer nos dois sentidos. Então, podemos escrever:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

O ácido carbônico não é uma molécula muito estável, ou seja, tende rapidamente a se dissociar (formando bicarbonato) ou a retornar a CO_2 e água. Como dissemos, essas reações estão representadas no equilíbrio. Assim, um aumento de CO_2 desloca o equilíbrio da reação para a direita, ou seja, favorece a formação de H_2CO_3 e, conseqüentemente, de HCO_3^-; ao contrário, um aumento no bicarbonato (HCO_3^-) desloca a reação para a esquerda, favorecendo a formação de H_2CO_3 e, por conseguinte, de CO_2. Por isso, podemos resumir as equações dizendo que, no final das contas, o CO_2 está em equilíbrio com o HCO_3^-.

Os ácidos produzidos no metabolismo liberam prótons que, em vez de diminuirem o pH do sangue, se associam ao bicarbonato, gerando, por fim, CO_2. Este pode ser eliminado na respiração, impedindo a acidificação do sangue. Quando o bicarbonato se associa ao H^+ e forma ácido carbônico, há remoção de prótons do sangue. O ácido carbônico retorna a CO_2 e água, e o pH do sangue aumenta.

!

Ou seja...
O sistema de tamponamento do sangue envolve alguns passos importantes: produção de H_2CO_3 a partir de CO_2 e água, dissociação do ácido carbônico em bicarbonato (HCO_3^-), retorno do bicarbonato a ácido carbônico e, desse ácido, a CO_2, que pode ser eliminado pelos pulmões.

Esse não é o único, mas é o principal sistema de controle do pH do sangue. Sua maior vantagem está no fato de que ele pode ser rapidamente ajustado pela respiração, isto é, a concentração de CO_2 dissolvido no sangue pode ser ajustada rapidamente por meio de mudanças na taxa respiratória.

Para entender melhor esse controle do pH do sangue com a taxa respiratória, não deixe de fazer a Atividade Final!

CONCLUSÃO

Fisiologicamente, a manutenção do pH do sangue e do meio intracelular é fundamental para o bom funcionamento do organismo. Diversas funções podem ser comprometidas, caso enzimas sejam desnaturadas (percam sua capacidade de catalisar reações químicas), como a replicação do DNA, a divisão celular, a síntese de novas proteínas, a geração de energia, dentre outras.

Tampões fisiológicos estão presentes em todas as nossas células e, como no caso do sangue, fora delas também. Os aminoácidos, unidades constituintes das proteínas, podem funcionar como tampões, por exemplo. Mas isso é assunto para daqui a duas aulas...

ATIVIDADE FINAL 4

Qual a relação entre pH do sangue e respiração?

> *ATENÇÃO!*
>
> *Esta é uma atividade-desafio! Não deixe de tentar fazê-la, pois ela acrescentará informações importantes às que você estudou na última seção da aula de hoje, sobre tamponamento no sangue. Boa sorte e "neurônios à obra"!*

O exercício físico é recomendado por médicos para o bem da saúde, desde que realizado com a orientação de profissionais competentes. Dependendo da intensidade do exercício, muitas modificações metabólicas podem ocorrer no organismo. Analise as informações a seguir:

1

Em atividade muscular intensa, ocorre aumento na taxa respiratória do indivíduo, bem como alta produção de ácido lático. Essa substância pode sofrer a seguinte reação de dissociação, e os produtos são secretados na corrente sangüínea.

Foto: Michal Zacharzewski

Fonte: www.sxc.hu cód. 425341

$$\underset{\text{ácido lático}}{CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= O\\ \searrow OH\end{matrix}} \rightleftarrows \underset{\text{lactato}}{CH_3-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= O\\ \searrow O\end{matrix}} + H^+$$

Com base nas informações 1, 2 e 3, diga qual é a relação existente entre exercício físico, produção de lactato, alteração do pH do sangue e taxa respiratória. Mencione a relação existente entre a concentração de CO_2 no sangue e o pH deste líquido.

____

RESPOSTA COMENTADA

O exercício físico intenso faz com que as células produzam altas concentrações de ácido lático. Esse ácido lático se dissocia, dando origem a lactato e H^+, que vão para a corrente sangüínea. O aumento da concentração de prótons no sangue, provenientes do ácido lático ionizado, fazem com que o pH do sangue diminua.

O sangue possui um sistema de tamponamento, pois alterações no seu pH podem ser fatais para o indivíduo. Esse sistema de tamponamento é baseado no equilíbrio entre CO_2 e HCO_3^- no sangue (veja a reação a seguir).

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Quando acontece um aumento na concentração de H^+ no sangue, o equilíbrio é desestabilizado, e tende a ser deslocado no sentido da formação de CO_2. Esse CO_2 precisa ser eliminado para não formar mais ácido carbônico e, conseqüentemente, bicarbonato e H^+. Para eliminar o CO_2, o organismo aumenta a sua taxa respiratória. O aumento da taxa respiratória e da eliminação de CO_2 restabelece o pH do sangue.

RESUMO

Uma solução-tampão é aquela capaz de resistir a variações de pH. Soluções como essa são formadas por um ácido fraco (doador de prótons) e sua base conjugada (aceptora de prótons).

É possível calcular a constante de dissociação desses ácidos (Ka); quanto maior a constante de dissociação, mais forte é o ácido.

Uma relação entre força do ácido e pH pode ser estabelecida por meio do pK. O valor do pK é numericamente semelhante ao do pH da solução na qual as concentrações do ácido e de sua base conjugada são iguais. Ou seja, o pK de um ácido corresponde ao pH da solução no qual esse ácido se encontra 50% protonado, 50% desprotonado. Na faixa de pH próxima ao pK, a adição de uma base forte não resulta em grandes variações de pH, já que cada vez que íons OH^- se dissociam da base, um próton proveniente do ácido os neutraliza, formando água. Dessa forma, até que o ácido esteja completamente dissociado, a base é tamponada.

Sistemas de tamponamento fisiológico, como o bicarbonato no sangue, são fundamentais ao bom funcionamento do organismo. É o balanço entre ácido carbônico e bicarbonato (balanço esse que pode ser influenciado pelo ritmo respiratório – aumento de saída de CO_2) que mantém o pH do sangue sempre em 7,4.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, você começará a aprender um pouco sobre os aminoácidos, moléculas que são unidades formadoras de proteínas. Até lá!

Introdução aos aminoácidos

Meta da aula

Apresentar o que são aminoácidos, com ênfase em algumas das suas propriedades químicas.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

1. caracterizar a estrutura de um aminoácido;
2. identificar moléculas quirais.

INTRODUÇÃO

Você já ouviu falar em aminoácidos? Essas moléculas estão mais presentes na sua vida do que você imagina. Os aminoácidos estão, por exemplo, em suplementos alimentares comercializados, como o que você pode ver na **Figura 8.1**.

Aminoácidos essenciais		Aminoácidos não-essenciais	
Lisina	1958 mg	Glicina	11355 mg
Leucina	1569 mg	Prolina	6808 mg
Valina	1223 mg	Hidroxiprolina	5789 mg
Fenilalanina	1053 mg	Ácido Glutâmico	5065 mg
Treonina	1042 mg	Alanina	4704 mg
Isoleucina	725 mg	Arginina	3821 mg
Triptofano	400 mg	Ácido Aspártico	2981 mg
Metionina	385 mg	Serina	1815 mg
Histidina	375 mg	Tirosina	182 mg
		Cisteína	86 mg
		Taurina	0,7 mg

Figura 8.1: Foto de um frasco de um suplemento alimentar e detalhe de seu rótulo, mostrando as quantidades de aminoácidos presentes.

Os aminoácidos possuem algumas funções no nosso organismo, mas a principal delas é a de serem as unidades formadoras das proteínas.

As proteínas são as macromoléculas mais abundantes nos seres vivos, ocorrendo em todas as células e em todos os compartimentos celulares. Conforme veremos com mais detalhes nas próximas aulas, as proteínas têm tamanhos e formas variados e, mais do que isso, apresentam grande diversidade de funções biológicas.

Um pouco de dificuldade em perceber a presença das proteínas na sua vida? Vamos a alguns exemplos!

Todos nós já vimos um vaga-lume brilhando no escuro. Por incrível que pareça, aquele brilho resulta da ação de uma proteína chamada luciferase, que faz uma reação química gerando um produto que emite luz (para saber mais sobre como essa reação acontece, visite o *site* http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/material_didatico/textos_interativos_26.htm).

A luciferase faz parte de um grupo de proteínas chamadas enzimas. Uma enzima é uma proteína que participa de reações químicas. A duplicação do DNA para divisão celular, assim como a quebra dos nutrientes que ingerimos na alimentação, para que possam ser absorvidos e utilizados por nosso organismo, são outros exemplos de atuações das enzimas (sobre esse tipo de proteínas, você aprenderá mais nas Aulas 19 e 20).

As proteínas também podem estar presentes na constituição da estrutura do que vemos. O chifre de um animal ou as nossas próprias unhas e cabelos são exemplos disso. A proteína ali presente se chama queratina e, por fazer parte da estrutura do organismo, é denominada proteína estrutural.

Independentemente do fato de realizarem alguma reação química ou de estarem presentes num fio de cabelo ou num chifre, podemos dizer que as proteínas apresentam algo em comum: todas são formadas por aminoácidos.

Existem vinte aminoácidos na constituição das proteínas. O que eles são e como são suas estruturas é o que você vai aprender na aula de hoje!

O QUE É AMINOÁCIDO?

Aminoácido é uma molécula orgânica, ou seja, composta de átomos de carbono. A particularidade do aminoácido, como o próprio nome já diz, é conter dois outros grupamentos: um amino e um carboxil (que caracteriza os ácidos orgânicos).

Lembra as aulas de Química Orgânica, do Ensino Médio? Naquela ocasião, você aprendeu que um grupamento amino é o radical NH_3^+. Aprendeu também que um "ácido orgânico" é caracterizado pelo grupamento carboxila, o radical COO^-. Um aminoácido é, portanto, uma molécula que apresenta esses dois radicais juntos. Veja a **Figura 8.2**:

$$\begin{array}{c} COO^- \\ | \\ NH_3^+ - C - H \\ | \\ R \end{array}$$

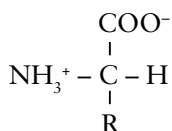



Figura 8.2: Estrutura geral de um aminoácido. No centro da molécula, há um átomo de carbono. Associados a ele, há um grupamento amino (NH_3), um grupamento carboxila (COO^-), um hidrogênio (H) e um radical variável, representado pela letra R.

A representação genérica de um aminoácido, como a que você viu na **Figura 8.2**, mostra um átomo de carbono central, chamado carbono α. Esse carbono α, assim como todo átomo de carbono, é capaz de realizar quatro ligações químicas, as quais estão discriminadas a seguir:

1. ligação com um grupamento amino (NH_3^+);
2. ligação com um grupamento carboxila (COO^-);
3. ligação com um átomo de hidrogênio (H);
4. ligação com um radical variável, representado pela letra R.

Dependendo do grupamento R que estiver ligado ao carbono central, teremos um aminoácido diferente, cada um com suas particularidades.

Você acabou de aprender a fórmula geral dos aminoácidos! Mas sabe por que eles são tão importantes?

Essas moléculas são as unidades formadoras das proteínas, um dos grupos de macromoléculas que são focos de estudo da Bioquímica por causa da sua importância para os seres vivos. Conhecer a estrutura dos aminoácidos é importante para que, em aulas futuras, você possa compreender a estrutura das proteínas.

Como acabou de ver, substituir o radical R é a maneira de gerar diferentes moléculas de aminoácido. Como constituintes de proteínas nos organismos, participam vinte aminoácidos diferentes. Veja a **Figura 8.3**:

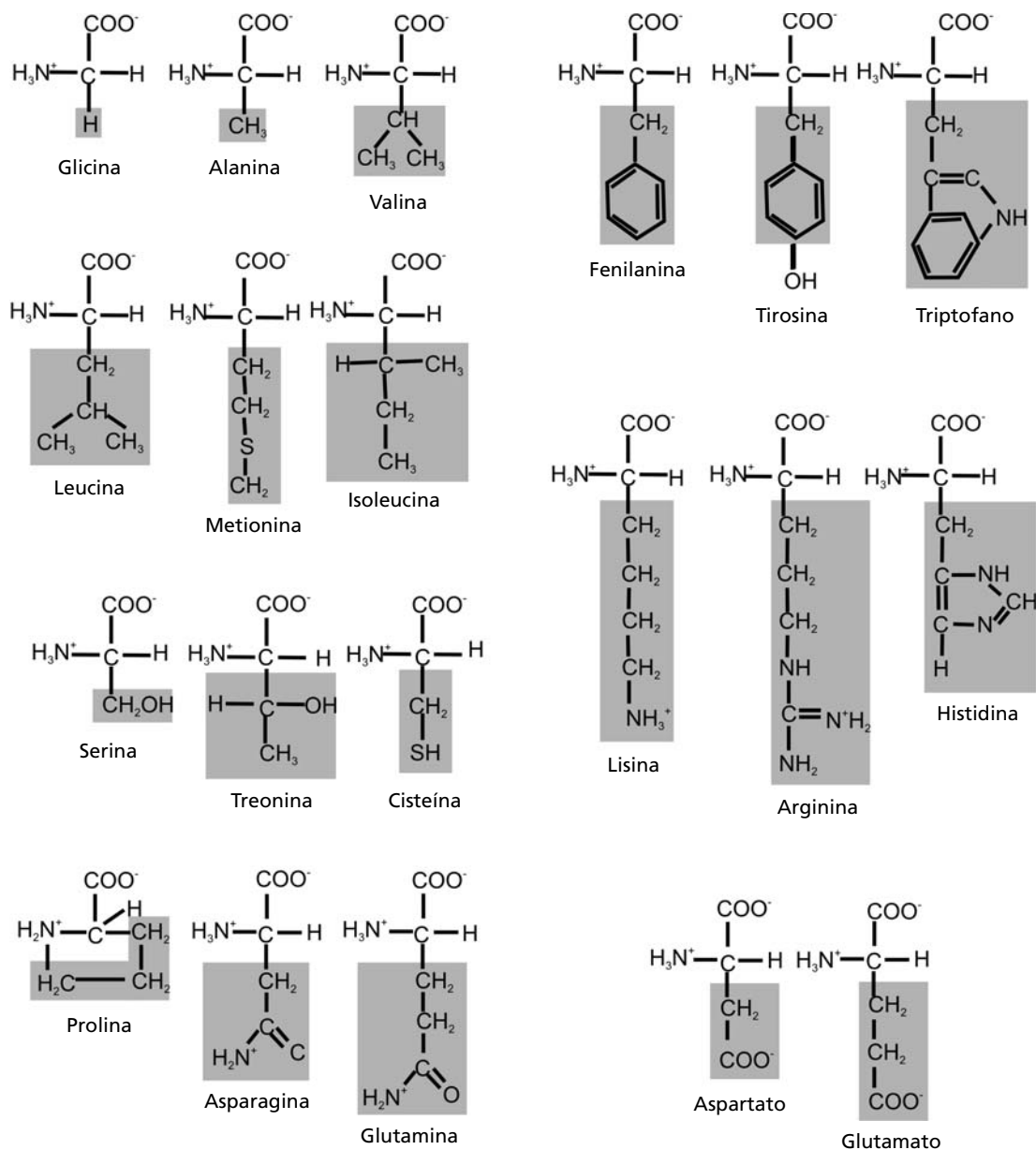



Figura 8.3: Estruturas dos 20 aminoácidos constituintes das proteínas, com os grupamentos laterais R de cada um destacados. É importante ressaltar que essas estruturas variam seu estado de protonação de acordo com o meio em que se encontram. Em pH neutro, como estamos representando, todos os grupamentos COOH constituintes da fórmula geral de um aminoácido, nesta figura, estão desprotonados (COO^-), e todas as aminas (NH_3^+) estão protonadas.

Parecem muitas estruturas para ter em mente? Se você analisar com cuidado a figura anterior, verá que os vinte aminoácidos formadores de proteínas apresentam várias similaridades. Vamos a elas?

Comece olhando para glicina, alanina, valina, leucina e isoleucina:

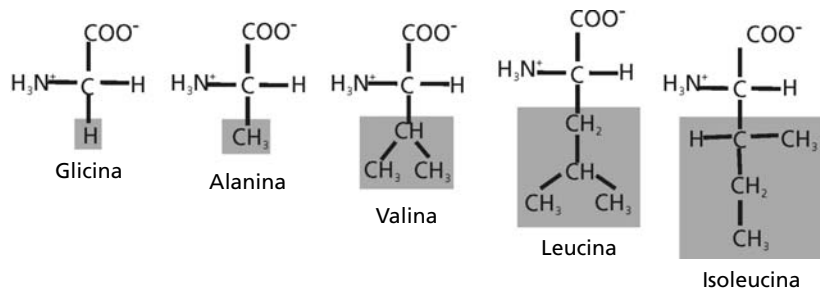



Figura 8.4: Glicina, alanina, valina, leucina e isoleucina – os aminoácidos mais simples dentre os 20 constituintes de proteínas.

Qual é o grupamento lateral da glicina? Compare este aminoácido com todos os demais dentre os 20 da **Figura 8.3**. O que você pode concluir?

____

A glicina é o menor aminoácido, pois seu grupamento R é formado por um simples átomo de hidrogênio. A alanina vem logo em seguida, com um metil (CH_3) de grupamento lateral. Sua vez: analise alanina, valina e leucina, identificando as diferenças entre eles.

____

____

A alanina, a valina, a leucina e isoleucina têm grupamentos R constituídos, basicamente, por carbono e hidrogênio, formando o que chamamos **CADEIA ALIFÁTICA**. Essas são bastante apolares, isto é, não se dissolvem bem na água (já discutimos esse conceito na Aula 4).

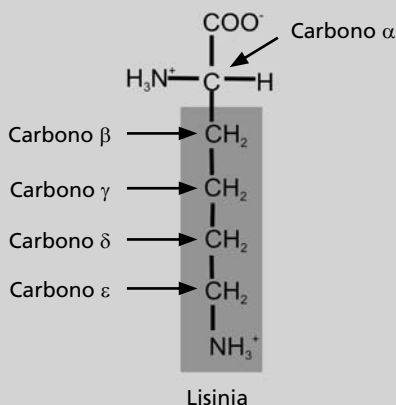
CADEIA ALIFÁTICA

Cadeia alifática, ou aberta, é uma cadeia linear de átomos formada por C e H. Pode ser ramificada ou não.

!

Importante!
Como você já aprendeu, o carbono central da estrutura genérica de todos os aminoácidos é chamado carbono α. Quando há carbonos na cadeia lateral, eles são denominados β, γ, δ, ε, e assim por diante.

COO^-
Carbono α
H_3N^+ — C — H
Carbono β → CH_2
Carbono γ → CH_2
Carbono δ → CH_2
Carbono ε → CH_2
NH_3^+

Lisinia

Repare que as diferenças entre glicina, alanina, valina e leucina são apenas acréscimos de radicais metil (CH_3). A glicina tem apenas um átomo de hidrogênio como grupamento lateral; a alanina substituiu o seu radical R por um metil (carbono β); a valina é uma alanina com mais dois carbonos; a leucina é uma alanina com mais três carbonos. A isoleucina, como o nome já diz, é um **ISÔMERO** da leucina. Ela também apresenta quatro carbonos no grupamento lateral, mas dispostos de maneira diferente.

Assim como existem aminoácidos com o grupamento lateral (R) alifático, existem alguns que apresentam estruturas carbônicas fechadas nessa mesma posição. Esse é o caso da fenilalanina, da tirosina e do triptofano, que apresentam **ANÉIS AROMÁTICOS** como parte dos seus grupamentos R.

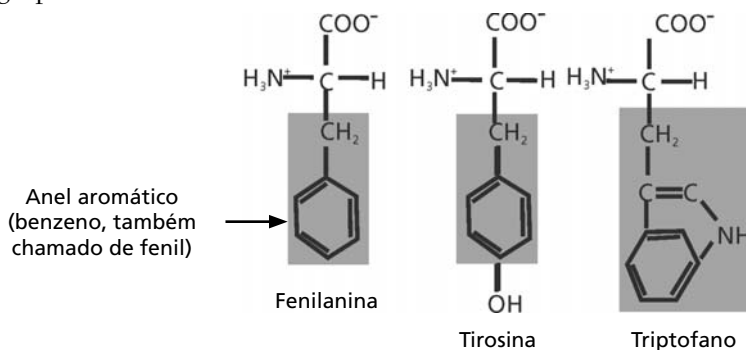



Figura 8.5: Fenilalanina, titosina e triptofano – os aminoácidos aromáticos, devido à presença do anel benzênico.

ISÔMERO

Duas moléculas são isômeras quando apresentam a mesma fórmula molecular (mesmas quantidades de todos os átomos) e fórmula estrutural diferente. Ou seja, duas moléculas são isômeras quando, apesar de terem o mesmo número de átomos, apresentam uma organização destes diferentes, formando moléculas diferentes.

ANEL AROMÁTICO

Hidrocarbonetos aromáticos são cadeias não-lineares formadas de carbono e hidrogênio que possuem, no mínimo, um anel de benzeno (que pode também ser chamado fenil). O termo aromático foi utilizado devido ao "cheiro agradável" dessas moléculas.

Veja as estruturas da fenilalanina e da tirosina. Levando em consideração os aminoácidos que você já analisou, que relações entre eles é possível estabelecer?

A fenilalanina não tem esse nome à toa: o anel aromático benzeno também pode ser chamado fenil. Se você examinar a estrutura da alanina e da fenilalanina, vai perceber rapidamente que a única diferença entre esses dois aminoácidos é o grupamento fenil. A tirosina, por sua vez, é muito parecida com a fenilalanina, apresentando uma hidroxila a mais no grupamento lateral R.

Você sabia?
A tirosina foi descoberta no queijo, que em grego é chamado *tyros*.

Um aminoácido que pode causar graves problemas...

Você já reparou que em alguns rótulos de produtos industrializados, especialmente nos de refrigerantes *light*, vêm escrito CUIDADO – CONTÉM FENILALANINA? Faz idéia do porquê desse aviso?

A resposta é que algumas pessoas nascem com uma doença chamada fenilcetonúria (PKU), que é uma deficiência na enzima que metaboliza o aminoácido fenilalanina. Sem essa enzima (a fenilalanina hidroxilase, que converte a fenilalanina em um outro aminoácido, a tirosina) funcionando corretamente, a fenilalanina se acumula nos fluidos corporais, inclusive no sangue.

A alta concentração de fenilalanina acarreta uma série de conseqüências para o indivíduo, que aparecem dos 3 aos 6 meses de vida. Estas podem ser: retardo mental, retardo no desenvolvimento psicomotor (no andar e no falar), convulsões, cérebro de tamanho reduzido, dentre outras.

Os sintomas da fenilcetonúria são hipopigmentação (em geral, as crianças que nascem com PKU são mais claras – cabelos, pele e olhos – do que seus parentes) e, em alguns casos, odor característico na urina. Se a doença não for diagnosticada, os altos níveis de fenilalanina podem levar à morte do indivíduo.

Para detectar a fenilalanina é que os médicos fazem o tão conhecido teste do pezinho (teste de Guthrie). Por esse teste, algumas gotas do sangue do recém-nascido são tiradas do pé e analisadas. É medida a quantidade

de fenilalanina no sangue, que já pode ter aumentado por causa da ingestão de proteínas provenientes do leite materno.

Foto: Ramon Gonzalez

Fonte: www.sxc.hu cód. 513908

O teste do pezinho pode parecer uma crueldade, mas fazê-lo na criança com 48 horas de vida é importante para detectar doenças como a fenilcetonúria.
Não há tratamento medicamentoso para a doença. Para manter os níveis de fenilalanina controlados, é necessário fazer dieta com restrição de proteínas e administrar aminoácidos (exceto, é lógico, a fenilalanina!) por via oral, em cápsulas.

O triptofano é um aminoácido menos abundante do que os outros nas proteínas. Sua fórmula estrutural apresenta um anel aromático, fazendo uma estrutura cíclica com um nitrogênio e com outros átomos de carbono. Esse anel maior (benzeno + carbonos + nitrogênio) é chamado indol. A presença desse anel faz com que o triptofano seja o precursor de uma série de outras moléculas de grande importância fisiológica.

ATIVIDADE

1. Derivados de triptofano – grupos virtuais

O triptofano é um aminoácido cuja presença em proteínas não é muito expressiva. Diz-se, inclusive, que o triptofano é um aminoácido raro.
Esse composto não é produzido por nosso organismo; portanto, precisa estar na nossa dieta, para que o tenhamos em quantidades satisfatórias a fim de sintetizar nossas próprias proteínas. Além disso, o triptofano é utilizado no nosso corpo como o precursor de diversas moléculas de grande importância fisiológica.
Pesquise em livros de Bioquímica (na biblioteca do pólo, você encontra

alguns), na internet ou pergunte a algum médico ou cientista o nome de uma molécula (que não uma proteína) que seja produzida utilizando o aminoácido triptofano como precursor. Em seguida, vá até o grupo de estudo da disciplina Bioquímica I, clique na atividade "Derivados de Triptofano" e poste o nome da substância que você encontrou. Existem muitos derivados de triptofano, você não terá problemas para achar um!
Outra maneira de participar desta atividade é entrar no grupo de estudos, pegar o nome de uma substância que já foi postada pelos colegas e fazer uma breve busca sobre a função desse composto. Disponibilize as suas descobertas para os outros alunos da disciplina escrevendo um parágrafo sobre o assunto, postando *links* esclarecedores ou colocando arquivos na aba Documentos do grupo de estudos. Não deixe de participar! Você vai

Agora observe a **Figura 8.3** por completo. Esses três aminoácidos sobre os quais você acabou de aprender são bastante volumosos em relação aos outros, não são? A explicação para isso é simples, e como você pode imaginar, vem do fato de que esses anéis são muito grandes e ocupam muito espaço.

A presença de anéis aromáticos confere a esses aminoácidos não apenas odor característico e grande volume, mas também a capacidade de absorver luz ultravioleta (para mais detalhes, veja o boxe explicativo a seguir). Essa propriedade é muito importante e pode ser usada em diversos estudos sobre estrutura de proteínas e, até mesmo, auxiliar na determinação da concentração de uma proteína que está em um tubo de ensaio.

Foto: Jens Nicolay

Fonte: www.sxc.hu 361322

O que há "antes e depois" do arco-íris?
Como você acabou de ver nesta aula, os anéis aromáticos presentes nos aminoácidos fenilalanina, tirosina e triptofano lhes conferem algumas particularidades. Absorver luz ultravioleta é uma delas. Mas você tem idéia de como isso funciona?
Quando falamos de luz, estamos falando de dois tipos: a que vemos e a que não vemos. A luz visível (luz branca) pode ser decomposta em 7 cores, que são as cores do arco-íris.
Talvez você se lembre de que a luz é uma onda e que, como toda onda, tem um comprimento, medido em nanômetros -10^{-9} m. De acordo com o comprimento

dessa onda, a cor da luz varia. Assim, na ordem do arco-íris, a luz branca é decomposta em: violeta (380-440 nm), azul (440-490 nm), verde (490-565 nm), amarelo (565-590 nm), laranja (590-630 nm) e vermelho (630-780 nm). Todos os comprimentos de onda de luz que são superiores a 780 nm são chamados infra-vermelhos e, abaixo de 380 nm, de ultravioletas. É esse tipo de luz (comprimento de onda inferior a 380 nm) que os anéis aromáticos absorvem. Vale ressaltar que, como eles estão abaixo da região de luz visível, os anéis não têm cor, e sua presença e quantidade são monitoradas por um aparelho capaz de "enxergar" comprimentos de onda não-visíveis, como o ultravioleta (UV). Esse aparelho se chama espectrofotômetro.
A absorção de luz é proporcional à concentração do elemento que é capaz de absorver luz. É por isso que podemos utilizar essa propriedade dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano) para estipular a concentração de proteínas em um tubo de ensaio, efetuando a análise com o auxílio de um espectrofotômetro.

Observe agora as estruturas da serina e da treonina:

COO^-, H_3N^+—C—H, CH_2OH
Serina

COO^-, H_3N^+—C—, —C—OH, CH_3
Treonina

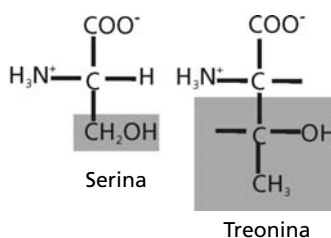



Figura 8.6: Serina e treonina, aminoácidos que não apresentam apenas carbonos e hidrogênios na sua cadeia lateral.

Compare a serina com a alanina. Qual a diferença entre as duas?

___

Se você respondeu que a serina é uma alanina com acréscimo de uma hidroxila, acertou. A treonina, por sua vez, é a serina com mais um metil (mais um carbono e seus hidrogênios associados).

Você sabia?
A treonina foi o último aminoácido a ser descoberto, e isso aconteceu em 1938.

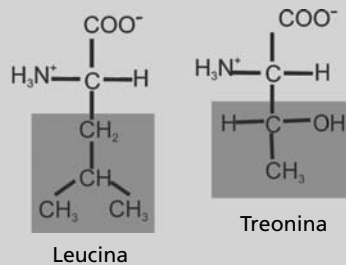
ATIVIDADE

2. Analisando os aminoácidos – I

Você aprendeu, na Aula 3, que a água possui cargas parciais negativas concentradas próximas ao átomo de oxigênio e cargas parciais positivas concentradas nos dois átomos de hidrogênio. Devido a essa distribuição eletrônica, a água é um dipolo.

Na mesma aula, você aprendeu também que para uma substância interagir quimicamente com a água, ela precisa ser polar, ou seja, ter uma distribuição eletrônica de tal maneira que se formem pólos de concentração de carga parcial positiva e outros de carga parcial negativa.

Os hidrocarbonetos (moléculas formadas exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio) não são moléculas polares e, portanto, não interagem bem com a água. Os álcoois, que são moléculas formadas por carbono, hidrogênio e oxigênio, são completamente miscíveis em água.

Tente associar esses conhecimentos aos que você está construindo agora sobre aminoácidos. Observe as estruturas a seguir:

Leucina

Treonina

Desses dois aminoácidos, leucina e treonina, qual interage melhor com a água? Justifique sua resposta.

____

____

RESPOSTA COMENTADA

A presença de átomos de oxigênio (além dos carbonos e hidrogênios) no grupamento R é uma característica marcante, tanto da treonina quanto da serina. Devido à presença do oxigênio, os seus grupamentos R apresentam um caráter mais polar quando comparados, por exemplo, ao grupo R da leucina ou isoleucina. Assim, a treonina interage quimicamente melhor com a água. Se você quiser estender um pouco mais essa análise, tente tirar algumas conclusões sobre a solubilidade da fenilalanina x tirosina em água, utilizando a mesma lógica.

Outros aminoácidos também apresentam átomos de oxigênio em seus grupamentos R, como é o caso da asparagina e da glutamina. Você verá esses aminoácidos em detalhes adiante. Por enquanto, observe as estruturas da metionina e da cisteína:

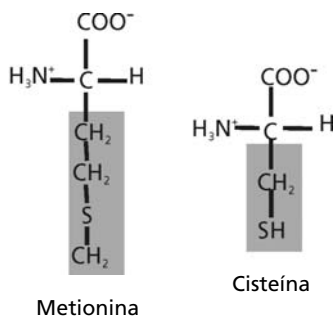
Metionina

Cisteína

Figura 8.7: Metionina e cisteína apresentam um átomo de enxofre (S) na sua cadeia lateral.

Esses dois aminoácidos apresentam um átomo diferente dos demais, o átomo de enxofre (S). No caso da cisteína, o enxofre fica bem na extremidade do grupamento R.

A presença do átomo de enxofre é importante para a constituição da estrutura das proteínas, como você verá na Aula 11. Duas cisteínas localizadas em regiões distantes de uma proteína podem fazer ligações covalentes uma com a outra, através de seus enxofres. Essas ligações S-S são chamadas pontes de enxofre ou pontes dissulfeto. Tais pontes têm um papel fundamental na manutenção da estrutura das proteínas. Na verdade, esses enxofres na extremidade do grupamento R da cisteína funcionam como uma "tomada", juntando regiões distantes das proteínas. Mas isso é assunto para as Aulas 13 e 14, sobre Estrutura Terciária e Enovelamento Protéico, respectivamente.

Vamos agora aos aminoácidos ácido aspártico e ácido glutâmico. Observe a figura. O que há em comum em seus grupamentos R?

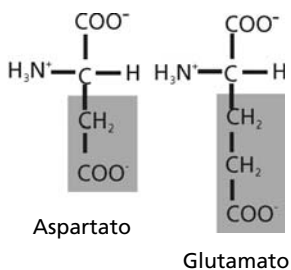
Aspartato

Glutamato

Figura 8.8: Ácido aspártico e ácido glutâmico.

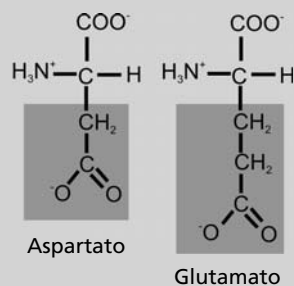
Tanto o aspártico (aspartato) quanto o glutâmico (glutamato) têm em comum a presença de uma carboxila (COO^{-}) no grupamento lateral. Repare que, portanto, estes dois aminoácidos apresentam duas carboxilas: uma no grupamento lateral e outra presente em todos os vinte aminoácidos. Para complementar seus conhecimentos sobre esses dois aminoácidos, faça a atividade a seguir.

ATIVIDADE

3. Analisando os aminoácidos – II

O ácido aspártico e o ácido glutâmico são dois aminoácidos formadores de proteínas. Observe novamente a estrutura desses dois aminoácidos:

Aspartato

Glutamato

Com base na análise dos grupamentos laterais desses dois aminoácidos, em qual classificação química (apolar, ácido, básico...) você os encaixaria?

RESPOSTA COMENTADA

Além da carboxila, que caracteriza a estrutura de um aminoácido genérico, esses dois aminoácidos apresentam uma carboxila no grupamento lateral. O próton dessa carboxila pode se dissociar mesmo em pHs ácidos (o pKa do grupamento carboxila fica em torno de 3), conferindo a esse grupamento uma carga negativa. O excesso de elétrons determinado pela dissociação do próton faz com que o aspártico e o glutâmico sejam chamados aminoácidos ácidos. Um grupamento ácido, como você sabe, pode sofrer ionização em água. Em pH 7.0, as carboxilas dos grupamentos R, tanto do aspártico quanto do glutâmico, estão desprotonadas (ou seja, COO^{-}*), o que confere uma carga líquida negativa aos dois aminoácidos em questão. Quando está desprotonado, o ácido aspártico é chamado de aspartato, e o ácido glutâmico, de glutamato.*

Continuando a análise comparativa...
Só para continuar nossas análises comparativas entre os aminoácidos, repare que o aspártico nada mais é do que "uma alanina com uma carboxila adicionada". O glutâmico, por sua vez, é bastante semelhante ao aspártico, apresentando apenas mais um carbono (CH_2) no seu grupamento R.

Muito semelhantes a esses dois aminoácidos (ácido aspártico e ácido glutâmico) são a asparagina e a glutamina. Analisando com cuidado as estruturas, tanto dos aminoácidos ácidos quanto da asparagina e da glutamina, o que você percebe?

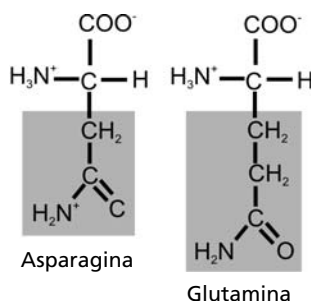
Asparagina

Glutamina

Figura 8.9: A asparagina e glutamina são muito semelhantes ao ácido aspártico e ao ácido glutâmico, respectivamente.

A asparagina é quase idêntica ao ácido aspártico; a diferença está na substituição do OH da carboxila (COOH) do grupamento lateral por um NH_2. A glutamina, por sua vez, é bastante parecida com o glutâmico, também com a substituição do OH da carboxila do grupamento R por um NH_2.

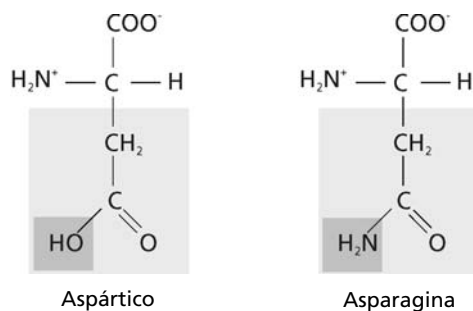



Figura 8.10: Comparação entre aspártico e asparagina. A mesma lógica de raciocínio pode ser utilizada para comparar glutâmico e glutamina.

A asparagina foi o primeiro aminoácido a ter sido descoberto, isso em 1806. Recebeu esse nome pelo fato de ter sido descoberto no aspargo.

Agora falta pouco para terminarmos a análise dos vinte aminoácidos formadores de proteínas. Para isso, vamos analisar a lisina, a arginina e a histidina.

Lisina

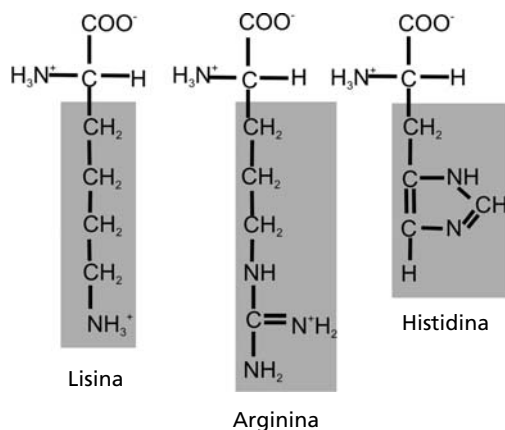
Arginina

Histidina

Figura 8.11: Lisina, arginina e histidina, aminoácidos com mais de um átomo de nitrogênio.

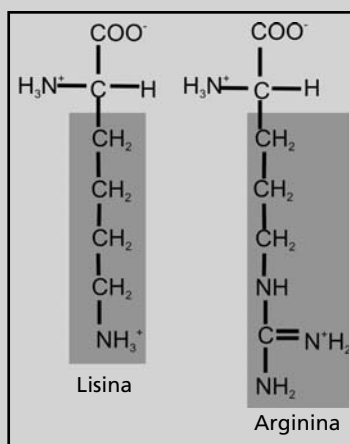
A lisina é o mais simples desses três, pois apresenta uma cadeia lateral linear e, na extremidade, um NH_3^+. A arginina, por sua vez, apresenta como grupamento R uma seqüência de quatro carbonos intercalada pela presença de um nitrogênio entre o terceiro e o quarto (se contarmos a partir do carbono α). Além disso, há mais dois nitrogênios na cadeia lateral, ambos ligados ao quarto carbono.

ATIVIDADE

4. Analisando aminoácidos – III

Analise as informações a seguir e preencha a tabela com a classificação da lisina e da arginina.

Ácidos orgânicos são moléculas constituídas de carbono e apresentam um grupamento carboxila (COOH) em sua estrutura.

(...) Já para Bronsted-Lowry, você viu o comportamento da amônia (NH_3), que, na presença de água (H_2O), foi capaz de receber um próton e se tornar o íon $NH4^+$ (...).

Classificação dos aminoácidos pela sua natureza química:

1. Apolares: ______________________________
2. Aromáticos: ______________________________
3. Ácidos: aspártico e glutâmico
4. Básicos: ______________________________

RESPOSTA COMENTADA

Na Atividade 3, você classificou os aminoácidos aspártico e glutâmico como aminoácidos ácidos. De fato, essa classificação está correta, pois, como diz a definição de ácidos orgânicos (primeiro quadrinho desta atividade), a presença de carboxilas faz com que eles sejam bons doadores de prótons em valores de pH correspondentes a um alto grau de acidez (alta concentração de H^+*).*

De acordo com a definição de Bronsted-Lowry, que você viu na Aula 5 e reviu nesta atividade, a NH_2 *é capaz de receber prótons e ficar com carga positiva, sendo, portanto, classificada como base.*

Analisando a estrutura da lisina e da arginina, vemos que há, nos seus grupamentos laterais, NH_3^+*. Assim, esses dois aminoácidos são caracterizados como aminoácidos básicos.*

A presença de NH_2 nos grupamentos R da lisina e da arginina confere a esses dois aminoácidos características de base. Isso acontece porque a amônia é capaz de receber prótons, o que é definição de base, segundo Bronsted-Lowry. Com isso, estamos dizendo que a lisina e a arginina alteram seus estados de protonação de acordo com o meio em que se encontram. Em pHs muito ácidos, onde a concentração de H^+ livre é alta, esses aminoácidos encontram-se protonados. Somente quando o pH alcança valores muito altos (ou seja, valores em que há baixíssima concentração de H^+), é que esses NH_3^+ dos grupamentos laterais liberam seus prótons para o meio. Assim, em pH fisiológico (em torno de 7), esses aminoácidos apresentam carga líquida positiva) Mas isso você entenderá com detalhes na aula que vem... Por enquanto, vamos voltar à histidina.

A histidina apresenta uma fórmula estrutural bastante complexa, com uma estrutura cíclica (cadeia fechada) no seu grupamento lateral (volte à **Figura 8.11** para observar). Essa estrutura (chamada anel imidazol – mas não se preocupe com esse termo por agora) tem dois nitrogênios em sua composição. Dependendo do pH em que esse aminoácido se encontre, um desses nitrogênios é capaz de aceitar um próton e ficar com carga positiva, o que é comportamento característico de uma base. Por isso, podemos classificar a histidina como um aminoácido básico também.

Assim sendo, lisina, arginina e histidina são aminoácidos básicos.

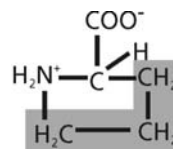
Talvez você esteja se perguntando por que a prolina ficou por último. Veja sua estrutura:

Prolina

Figura 8.12: Estrutura da prolina, um aminoácido com a mais particular das estruturas, por formar um ciclo (cadeia fechada) com o grupamento amino da estrutura geral de um aminoácido.

A prolina é um aminoácido curioso. Seu grupamento R forma uma dobra e se une ao grupamento amino. Essa dobra é bastante rígida, o que faz da prolina um aminoácido pouco flexível, o que pode acarretar rigidez na estrutura de proteínas em regiões em que esse aminoácido esteja

presente (mas, como já dissemos, você vai aprender sobre estrutura de proteínas nas Aulas 11 a 14).

Concluindo a análise...

Os vinte aminoácidos formadores de proteínas apresentam particularidades, que são derivadas do grupamento lateral R que possuem. Aminoácidos como a glicina, alanina, valina, leucina e isoleucina, assim como a prolina, não apresentam em seus grupamentos laterais nada além de carbonos e hidrogênios. Como não há grupamentos ionizáveis em água, esses aminoácidos – não importa em que pH estejam – são neutros (com carga líquida nula). Além disso, as cargas parciais dessas ligações C-H estão distribuídas de tal forma que se anulam, não promovendo formação de pólos na molécula. Esses cinco aminoácidos, portanto, são apolares. Por causa dessa segunda característica, esses aminoácidos são pouco solúveis em água.

Além desses cinco aminoácidos que você acabou de ver, com a mesma característica química (apolar de carga líquida nula) há também a metionina. A metionina apresenta um átomo de enxofre na sua cadeia lateral, mas este não está na extremidade (disponível para interagir), onde encontramos um CH_3, que é apolar.

A cisteína, assim como a metionina, apresenta um átomo de enxofre (S); a diferença entre esses dois aminoácidos está no fato de que a cadeia lateral da cisteína não acaba em um CH_3, mas sim no átomo de enxofre. Este átomo possui uma capacidade de atrair elétrons que é parecida com a do oxigênio. Com isso, queremos dizer que há formação de pólos parciais na molécula de cisteína, o que faz com que ela seja polar, mesmo tendo carga líquida nula. Outras moléculas que apresentam características semelhantes às da cisteína são:

– a serina e a treonina, que apresentam uma hidroxila (cada uma) na extremidade de suas cadeias laterais;

– a asparagina e a glutamina, que apresentam um grupamento NH_2 nas suas cadeias laterais.

A presença de pólos na cisteína, serina, treonina, asparagina e glutamina faz com que esses aminoácidos sejam facilmente solúveis em água.

Fenilalanina, tirosina e triptofano, por sua vez, se comportam exatamente de modo oposto. O anel aromático presente nas suas estruturas faz com que esses aminoácidos sejam insolúveis em água (o anel aromático é bastante hidrofóbico – apolar). A tirosina acaba tendo uma solubilidade um pouco melhor em água por conta da hidroxila que apresenta ligada ao anel aromático, mas ainda assim não é uma molécula hidrofílica.

Os aminoácidos ácidos (aspártico e glutâmico) apresentam, como próprio nome o diz, um grupamento ácido (COOH) em suas cadeias laterais. Eles alteram seu estado de protonação de acordo com o meio em que se encontram. Assim, dependendo do pH em que esses aminoácidos estejam, o grau de protonação e também a sua carga podem variar. Em pH fisiológico, aspártico está sempre ionizado na forma de aspartato (com uma carga negativa pelo fato de a carboxila do grupamento R ter perdido seu H) e glutâmico na forma de glutamato (pelo mesmo motivo). Esses dois são aminoácidos polares carregados negativamente (em pH 7).

Com cargas opostas ao aspartato e glutamato estão a arginina, a lisina e a histidina que, por terem um grupo amino (NH_2) na cadeia lateral que varia seu estado de protonação, acabam apresentando cargas positivas. Assim, esses três aminoácidos são polares e podem apresentar cargas positivas. Entretanto, em pH fisiológico (em torno de 7,0), apenas a arginina e a lisina apresentarão carga líquida positiva, já que o pK da protonação do nitrogênio do anel imidazol da histidina é 6.0 (diferente dos pKs dos grupos amino da arginina e da lisina, que são próximos de 10.0), de forma que esse aminoácido só se encontra com carga líquida positiva em pHs abaixo de 6,0.

Resumindo, podemos classificar os aminoácidos em quatro grandes grupos: apolares, aromáticos, polares sem carga e polares com carga (positiva ou negativa). Veja a **Tabela 8.1**:

Tabela 8.1: Classificação dos aminoácidos

Os vinte aminoácidos constituintes de proteínas			
Aminoácidos apolares	**Aminoácidos aromáticos**	**Aminoácidos polares sem carga**	**Aminoácidos polares, carregados**
Glicina Alanina Valina Leucina Isoleucina Prolina Metionina	Fenilalanina Tirosina Triptofano	Serina Treonina Cisteína Asparagina Glutamina	Lisina Arginina Histidina Aspartato Glutamato

Vale dizer que há uma outra classificação de aminoácidos, bem mais simples do que essa, que não leva em consideração as estruturas químicas das moléculas, mas que só vale para humanos: aminoácidos essenciais e não-essenciais.

Aminoácidos essenciais são aqueles que nosso organismo não é capaz de sintetizar e que, por isso, são essenciais à nossa dieta. Os não-essenciais são aqueles para os quais dispomos de vias de síntese. Para saber quais são produzidos por nosso organismo e quais precisamos comer, veja a **Tabela 8.2**.

Tabela 8.2: Aminoácidos que são essenciais e os que não são essenciais à dieta dos seres humanos

Aminoácidos essenciais	Aminoácidos não-essenciais
Leucina	Glicina
Isoleucina	Alanina
Valina	Tirosina
Triptofano	Serina
Fenilalanina	Ácido Aspártico
Treonina	Ácido Glutâmico
Metionina	Asparagina
Lisina	Glutamina
Histidina	Cisteína
Arginina	Prolina

Repare que a maioria dos aminoácidos que produzimos são aqueles cujas estruturas pudemos comparar com as de outros aminoácidos (ex.: serina = alanina + OH).

OUTROS AMINOÁCIDOS

Existem, portanto, vinte aminoácidos que podem ser encontrados em todas as proteínas, sejam elas proteínas de uma bactéria, de uma planta ou de um mamífero.

Entretanto, podemos encontrar outros aminoácidos, além dos vinte já listados, em um grupo restrito de proteínas. Eles são modificados por enzimas específicas após já estarem formando a estrutura das proteínas

correspondentes. Os exemplos mais clássicos são a 4-hidroxiprolina e a 5-hidroxilisina (**Figura 8.13**), presentes na proteína colágeno (você verá mais detalhadamente esses aminoácidos quando tratarmos do colágeno, na Aula 15).

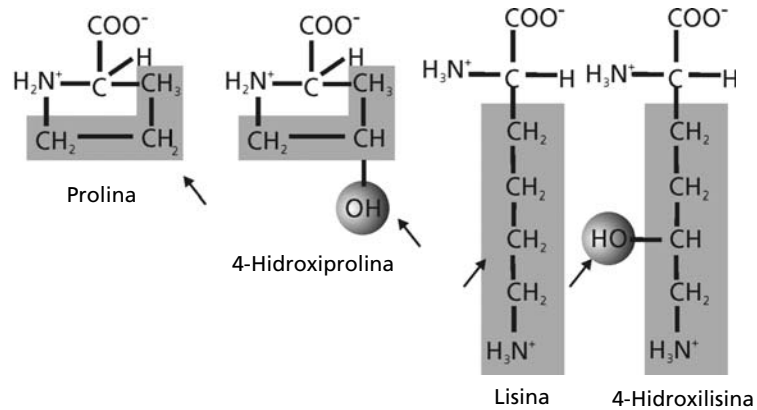



Figura 8.13: 4-Hidroxiprolina e 5-hidroxilisina – dois aminoácidos raros na constituição de proteínas, presentes somente em proteínas como o colágeno. Observe que eles são apenas modificações da prolina e da lisina pela inserção de uma hidroxila (OH).

Outros exemplos importantes são a ornitina e a citrulina (**Figura 8.14**), que não são encontradas em proteínas, mas participam de vias metabólicas importantes no nosso organismo, como o ciclo da uréia, conforme veremos em Bioquímica II.

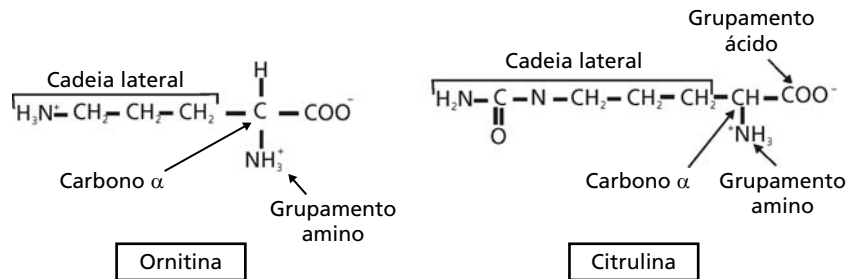



Figura 8.14: Ornitina e Citrulina não fazem parte da constituição de proteínas, mas têm função metabólica importante.

OS AMINOÁCIDOS DAS PROTEÍNAS SÃO SEMPRE L-AMINOÁCIDOS. VOCÊ SABE O QUE É ISSO?

Em todos os aminoácidos, o carbono α está ligado a quatro constituintes diferentes, à exceção da glicina, na qual o grupo R é um átomo de H. Em tal situação, dizemos que esse carbono é assimétrico, ou seja, que não há igualdade entre nenhum dos radicais, de forma que não há simetria na molécula (se você cortar a molécula ao meio, com uma linha que passe pelo carbono α, não verá igualdade nas duas metades).

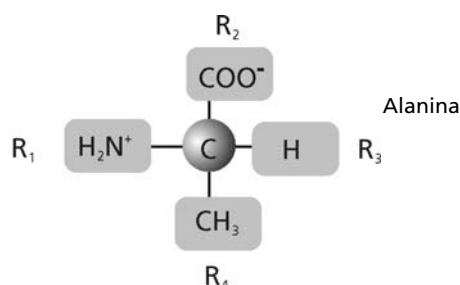



Figura 8.15: Fórmula estrutural da alanina, que mostra o carbono central (carbono α) ligado a quatro radicais diferentes: amina (R1), carboxila (R2), hidrogênio (R3) e metila (R4). Por ter quatro radicais diferentes ligados a esse carbono α, ele é chamado assimétrico. À exceção da glicina, todos os aminoácidos possuem o carbono α assimétrico.

Todo carbono assimétrico é também chamado carbono quiral. A maior característica dos carbonos (ou centros) quirais é terem imagens especulares que não podem ser sobrepostas perfeitamente. Complexo? Calma, você já vai entender o que isso significa.

Primeiro, vamos a um exemplo mais cotidiano. Faça a experiência se tiver um espelho por perto, ou, se não, apenas tente imaginar. Projete sua mão direita a uma distância de aproximadamente 5 centímetros do espelho. Agora, encoste sua mão esquerda no espelho, só que com a palma voltada para você. Compare a imagem da sua mão direita com a sua mão esquerda encostada no espelho. São iguais, não são? Dizemos que a sua mão esquerda é a imagem especular (imagem no espelho) da sua mão direita.

Pois é! Mas, e se você quiser colocar a sua mão direita em cima da sua mão esquerda, ambas com as palmas voltadas para baixo? Isso não será possível! Veja a **Figura 8.16**.

Foto: Giuseppe Crimeni

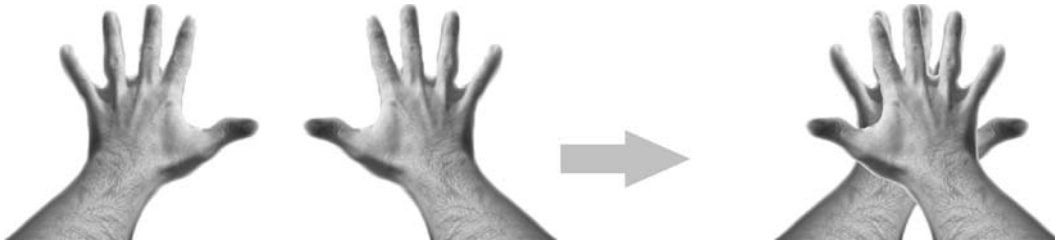



Figura 8.16: Embora suas mãos pareçam iguais – e uma seja a imagem especular da outra –, não é possível colocar a direita sobre a esquerda.
Fonte: www.sxc.hu

Embora pareçam iguais, elas são apenas parecidas, e há elementos (os dedos) em lugares diferentes em uma e em outra. O mesmo acontece com uma molécula que tem um carbono quiral. Veja, na **Figura 8.17**, o que acontece com a alanina:

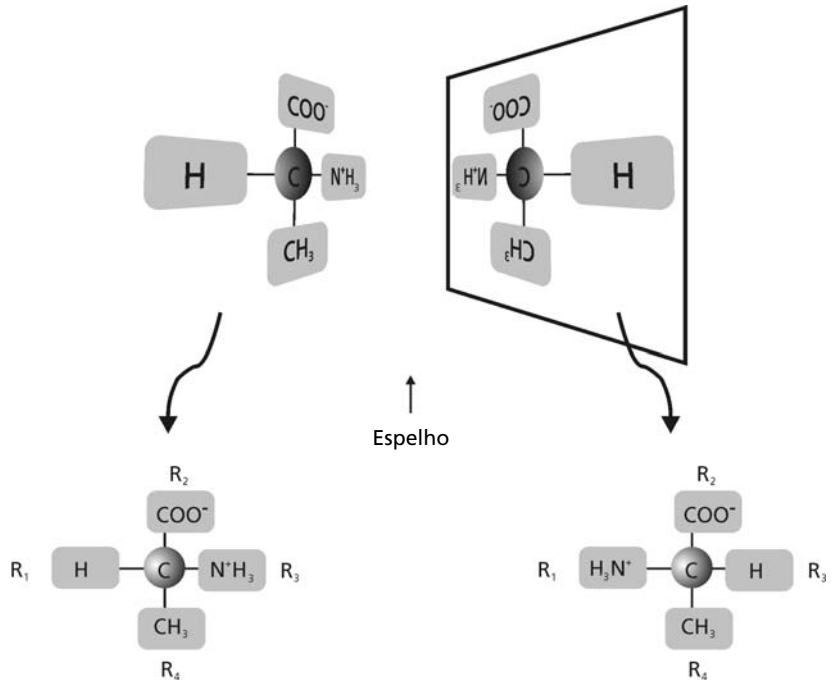



Figura 8.17: Embora, no espelho, as duas imagens da alanina pareçam ser exatamente a mesma estrutura, isso não é verdade. As posições de R1 e R3 na estrutura do lado esquerdo estão trocadas em relação à do lado direito.

Os quatro grupos R que formam os aminoácidos podem ocupar dois arranjos diferentes no espaço em relação a um plano, os quais não são perfeitamente sobreponíveis (não é possível projetar um sobre o outro).

Resumindo, para cada molécula de aminoácido, há duas estruturas possíveis. Essas duas possibilidades estruturais representam os **ESTEREOISÔMEROS** desses aminoácidos, que são chamados de D (destrógero, nome derivado de "lado direito") e L (levógero, derivado de "lado esquerdo"). A alanina, por exemplo, pode ser chamada de D-alanina ou de L-alanina, dependendo da posição de seus grupos R.

ESTEREOISÔMEROS

Moléculas quase iguais, que possuem os mesmos átomos, os mesmos grupamentos funcionais, mas apresentam diferente organização espacial dos seus átomos.

A designação L ou D foi proposta por Emil Fisher, em 1891, quando este pesquisador caracterizou as formas D e L do gliceraldeído, um intermediário do metabolismo da glicose nas nossas células (você aprenderá sobre essa molécula em Bioquímica II).

Agora que você já sabe o que é um L-aminoácido, podemos explicar por que as proteínas só possuem L-aminoácidos: isso acontece porque as enzimas que sintetizam os aminoácidos possuem **SÍTIOS ATIVOS** capazes de sintetizar apenas as formas L dos aminoácidos.

SÍTIO ATIVO

Local onde ocorre a reação química catalisada pela enzima.

Apenas alguns poucos peptídeos (pequenos segmentos de aminoácidos) de bactérias possuem aminoácidos na forma D. No nosso organismo, os D-aminoácidos são produzidos por enzimas que convertem os L-aminoácidos em D-aminoácidos. Essas enzimas são específicas para cada aminoácido, e não são abundantes. Na verdade, não se conhece racemases (nome que se dá a esse grupo de enzimas) para todos os aminoácidos no nosso organismo. Está querendo saber por que temos uma enzima que produz aminoácidos que não vão ser utilizados para constituir proteínas? Faz todo sentido! Acontece que os D-aminoácidos produzidos têm funções especiais, em geral associadas ao sistema nervoso central, como é o caso da D-serina

CONCLUSÃO

Os aminoácidos são moléculas fundamentais para a vida, pois são as unidades formadoras de todas as proteínas dos organismos. Entender a estrutura desses aminoácidos é importante para que, nas próximas aulas, você entenda a maneira como as proteínas se estruturam espacialmente.

ATIVIDADE FINAL 2

Carbonos quirais

A seguir, você encontrará diversos pares de moléculas. Identifique nelas:

a. se há carbono assimétrico e qual é (aponte na figura);

b. se a molécula é quiral;

c. se uma é a imagem especular da outra.

Dupla 1

a. ______________________________

b. ______________________________

c. ______________________________

Dupla 2

a. ______________________________

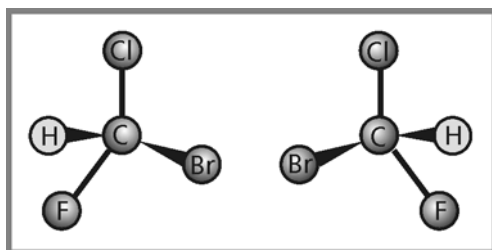
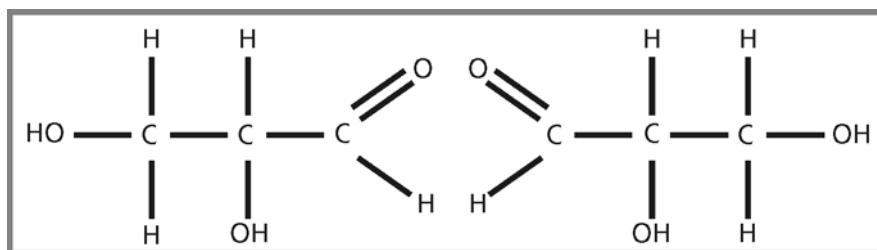
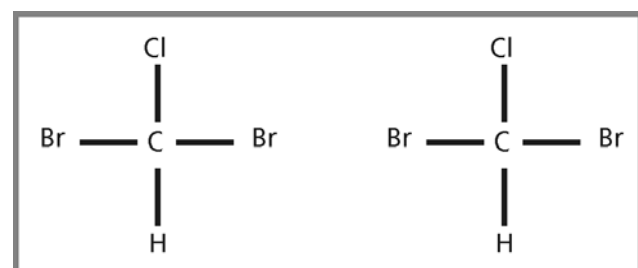
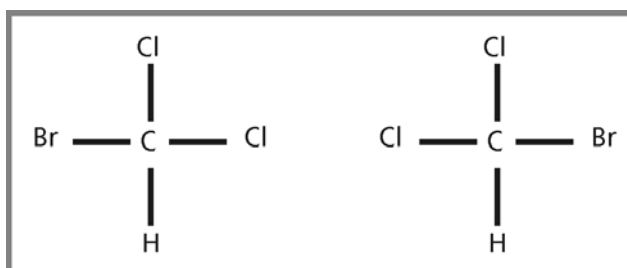
b. ______________________________

c. ______________________________

Dupla 3

a. ______________________________

b. ______________________________

c. ______________________________

Dupla 4

a. ______________________________
____
b. ______________________________
____
c. ______________________________
____

RESPOSTA COMENTADA

Antes de mais nada, é preciso que você tenha em mente as definições de carbono assimétrico, molécula quiral e imagem especular.

Carbono assimétrico é aquele que possui ligados a si quatro radicais diferentes e que faz com que nenhum plano que se trace sobre a molécula dê origem a duas metades iguais (simétricas). Toda molécula que possui um carbono assimétrico é uma molécula quiral, cujo centro quiral é esse carbono. Para ser quiral, o reflexo dessa molécula em um espelho imaginário não pode ser sobreponível à molécula original, assim como suas mãos que, embora pareçam exatamente iguais, são apenas uma a imagem especular da outra.

A partir daqui, podemos começar a responder à atividade:

A Dupla 1 tem um único carbono, que é assimétrico; portanto, a molécula é quiral. Se você imaginar um espelho entre as duas moléculas representadas, verá que a da direita é exatamente a imagem especular da esquerda.

Na Dupla 2, o carbono do meio é assimétrico também e, por isso, a molécula é quiral. Novamente imaginando um espelho entre as duas, verá que uma é a imagem especular da outra.

Na Dupla 3, temos apenas um átomo de carbono, que possui 3 radicais diferentes ligados a ele (o Br se repete); ou seja, este carbono não é assimétrico. Se você olhar a molécula da direita num espelho, verá que a da esquerda representa exatamente seu reflexo. Olhando com um pouco mais de cuidado, perceberá que a molécula da esquerda pode ser sobreposta à da direita (na verdade, o reflexo é exatamente igual à molécula "original"). Por isso, não é uma molécula quiral.

Por fim, na Dupla 4, temos novamente apenas três radicais diferentes ligados ao carbono, o que faz com que ele não seja assimétrico. A molécula da direita é o reflexo da molécula da esquerda; se você analisar com atenção, verá que não é possível sobrepô-las. Isso faz dessa molécula, diferentemente da molécula da Dupla 3, uma molécula quiral (mesmo não tendo carbono assimétrico).

RESUMO

Os aminoácidos são moléculas que apresentam um grupamento amino (NH_3^+) e um grupamento carboxila (COOH) característico dos ácidos orgânicos.

Há vinte aminoácidos constituintes de proteínas, os quais podem ser agrupados de duas maneiras: de acordo com a capacidade de síntese em humanos (em essenciais à dieta e não-essenciais) ou, em uma classificação mais geral, de acordo com suas características químicas.

Glicina, alanina, prolina, valina, leucina, isoleucina e metionina são aminoácidos que não possuem nem carga líquida nem polaridade, sendo pouco solúveis em água; os aminoácidos aromáticos (triptofano, tirosina e fenilalanina) são também pouco solúveis em água e, por possuírem um anel aromático, são os mais volumosos dos vinte aminoácidos.

Grupamentos formados por carboxilas, oxigênio, enxofre e nitrogênio proporcionam a alguns aminoácidos características polares, quer sejam neutros ou carregados. No primeiro caso, encontramos a serina, a treonina, a cisteína, a asparagina e a glutamina. No segundo, precisamos de uma subdivisão: a lisina, a histidina e a arginina são carregadas positivamente, ao passo que o aspártico e o glutâmico são carregados negativamente.

Outra questão importante sobre a estrutura dos aminoácidos que constituem proteínas é o fato de que, tirando a glicina, todos possuem um carbono quiral, ou seja, têm quatro radicais diferentes ligados ao carbono α. As duas formas possíveis de cada aminoácido são chamadas D e L.

Constituindo proteínas na maior parte dos organismos há apenas aminoácidos na forma L, pois as enzimas que os sintetizam são capazes de fazê-lo somente dessa maneira. Entender a estrutura desses aminoácidos é fundamental para a compreensão futura das conformações que as proteínas compostas por eles assumem!

AULA 9

Propriedades químicas dos aminoácidos – I

Meta da aula

Apresentar as propriedades químicas dos aminoácidos que os fazem capazes de receber ou doar prótons.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

caracterizar o comportamento de um aminoácido em solução aquosa;

definir a carga líquida de um aminoácido de acordo com seu estado de protonação;

relacionar o grupamento do aminoácido com seu pK de dissociação;

identificar o estado de protonação de um aminoácido de acordo com o pH em que este se encontra.

Pré-requisitos

Para acompanhar com tranqüilidade esta aula, é importante que você tenha em mente como funciona uma substância tampão, o que você aprendeu na Aula 7. Além disso, não deixe de rever também, nessa mesma aula, o que é pK de uma substância!

INTRODUÇÃO

Na aula passada, você aprendeu que a estrutura genérica de um aminoácido é formada por um carbono α ligado a uma amina (NH_3^+), uma carboxila (COOH), um hidrogênio (H) e um radical R variável. Os diferentes radicais R é que fazem com que tenhamos muitas estruturas de aminoácidos possíveis, dentre as quais apenas vinte aparecem como formadoras de proteínas.

As proteínas são moléculas fundamentais à vida e têm diversas funções no nosso organismo. Uma das funções que as proteínas podem assumir é funcionarem como catalisadoras (aceleradoras) de reações químicas. Proteínas que têm essa função são denominadas enzimas.

Uma enzima precisa, muitas vezes, receber ou doar prótons para uma outra molécula, transformando-a. Um exemplo?

Quando fazemos exercício físico intenso, é comum que nosso músculo comece a trabalhar com pouco oxigênio, fazendo unicamente a quebra de glicose para gerar energia. O produto final deste processo é uma molécula chamada piruvato. O piruvato, em uma situação anaeróbica (de pouco oxigênio), não tem nenhum destino e tenderia a se acumular dentro da célula. Só que isso não acontece, pois nós temos uma enzima capaz de converter o piruvato em uma outra molécula, o lactato. Nesta reação, há duas vantagens: (1) acontece a regeneração de um composto necessário para que a quebra da glicose continue acontecendo e (2) o lactato gerado pode ser secretado na corrente sangüínea, não se acumulando no músculo. Por que estamos falando tudo isso? Veja as estruturas do piruvato e do lactato:

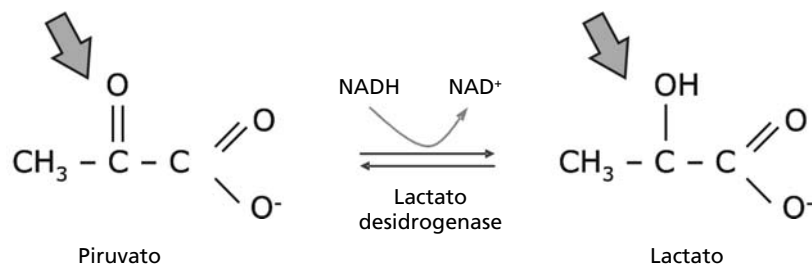



Figura 9.1: O produto final da quebra da glicose é chamado de piruvato. O piruvato é convertido em lactato pela adição de hidrogênios na sua molécula (sinalizado com a seta larga). Quem faz essa reação é uma enzima chamada lactato desidrogenase, que "pega" o H do NADH. Para "pegar" esse H, a enzima precisa ser capaz de ligá-lo a ela e depois transferi-lo para outro composto. O NAD^+ gerado é importante para a quebra da glicose continuar acontecendo.

O lactato é muito parecido com o piruvato, diferindo apenas pelo H que foi adicionado ao oxigênio apontado com a seta larga. Os hidrogênios adicionados vieram de um composto chamado NADH. O NADH doou o seu H para a lactato desidrogenase, que foi capaz de se ligar a esse hidrogênio. Isso só aconteceu porque, no sítio ativo desta enzima, há aminoácidos capazes de receber um hidrogênio e, em seguida, transferi-lo para o piruvato, convertendo-o em lactato.

Concluindo, as enzimas são capazes de receber e doar prótons por causa dos aminoácidos que as compõem. A importância de um fenômeno como este é muito grande, pois uma enormidade das reações no nosso organismo acontece por adição ou retirada de hidrogênios catalisadas por enzimas. Você terá melhor dimensão disso em Bioquímica II.

Agora que você já tem uma idéia de como é importante um aminoácido doar ou receber prótons, que tal entender como isso funciona, de fato?

O COMPORTAMENTO DOS AMINOÁCIDOS EM SOLUÇÃO

Quando um L-aminoácido é dissolvido em água, ele pode apresentar uma região carregada positivamente (a parte da amina – NH_3^+) e uma região carregada negativamente (a parte da carboxila – COO^-). Isso sempre acontece em pH 7,0. Veja a **Figura 9.2**:

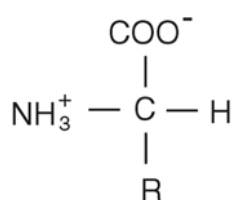



Figura 9.2: Em pH 7,0, um aminoácido apresenta uma região carregada positivamente (amina) e outra carregada negativamente (carboxila).

Quando uma molécula apresenta duas cargas distintas em duas regiões da sua estrutura, dizemos que essa molécula é um íon dipolar, também chamado de **ZWITERION** ou anfólito. Essa dualidade de cargas faz com que o aminoácido possa atuar tanto como ácido quanto como base (**Figura 9.3**).

ZWITERION

Vem do alemão "íon híbrido" e significa que uma molécula tem uma parte com carga negativa e outra com carga positiva, podendo funcionar tanto como ácido quanto como base de Bronsted-Lowry.

!

Cuidado para não confundir!
Você acabou de ver que um aminoácido pode ter uma região com carga positiva e outra com carga negativa, sendo um íon dipolar. Cuidado para não confundir com o que aprendeu sobre a água, que também é chamada de dipolar, mas NÃO apresenta cargas reais como os aminoácidos, apenas cargas parciais, geradas pelo deslocamento da nuvem eletrônica para perto do átomo de oxigênio.

Comportamento de base

$$NH_2 - \overset{\displaystyle COO^-}{\underset{\displaystyle R}{C}} - H \quad + \quad H^+ \rightleftharpoons NH_3^+ - \overset{\displaystyle COO^-}{\underset{\displaystyle R}{C}} - H$$

Comportamento de ácido

$$NH_3^+ - \overset{\displaystyle COO^-}{\underset{\displaystyle R}{C}} - H \quad + \quad H^+ \rightleftharpoons NH_3^+ - \overset{\displaystyle COOH}{\underset{\displaystyle R}{C}} - H$$

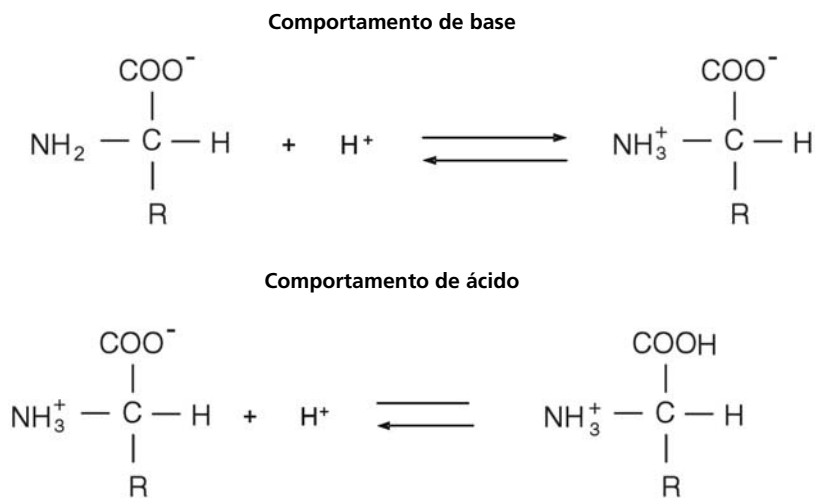



Figura 9.3: Um aminoácido pode se comportar como uma base, recebendo um próton e ficando com carga positiva, ou como um ácido, doando um próton e ficando com um excesso de elétrons (carga negativa).

Qual dos dois comportamentos a molécula vai assumir dependerá de uma mudança de pH no meio, para ácido ou para básico.

Então, vamos a alguns exemplos. O que aconteceria se dissolvêssemos um aminoácido em pH 2 (solução ácida)?

Mudança de pH e concentrações de H^+
Vale a pena lembrarmos que a escala de pH varia de forma logarítmica. Isso quer dizer que se mudarmos o pH de 7 para 6, por exemplo, estamos aumentando a concentração de prótons na solução em 10 vezes e não em uma vez, como poderia parecer. Se mudarmos o pH de 7 para 5, aumentamos a concentração de hidrogênios livres em 100 vezes e assim por diante. Por outro lado, se subirmos o pH de 7 para 9, diminuímos a concentração de prótons em 100 vezes. Podemos diminuir o pH de uma solução adicionando ácidos como, por exemplo, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Podemos também aumentar o pH de uma solução adicionando uma base, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Para refrescar sua memória, reveja a Aula 6.

Se dissolvermos o aminoácido em pH 2 (solução ácida), ocorrerá a entrada de prótons na molécula do aminoácido, já que neste pH a quantidade de prótons livres é 100.000 vezes maior do que em pH 7. Com esta concentração de prótons muito mais elevada, aliada à presença de grupos protonáveis neste valor de pH, a tendência será esses prótons se ligarem à molécula de aminoácido. Assim, um aminoácido em pH ácido tenderá a receber prótons, ou seja, a se comportar como uma base.

ATIVIDADE

1. Caracterizando o comportamento de um aminoácido

Na seqüência do que você acabou de aprender nesta aula sobre aminoácidos que se comportam diferentemente dependendo do pH da solução em que se encontram, se dissolvermos o aminoácido em uma solução com pH 9 (solução básica):

a. Quantas vezes a concentração de H^+ desta solução é maior ou menor do que em uma solução com pH 7?

____

____

b. Os prótons tenderão a se agregar ou a se dissociar dos grupamentos protonáveis da molécula? Assim, o aminoácido está exibindo comportamento de ácido ou de base?

____

____

RESPOSTAS COMENTADAS

Em uma solução de pH 7, a $[H^+] = 10^{-7}$, enquanto em uma solução de pH 9 a concentração de H^+ é 10^{-9}, ou seja, 100 vezes menor do que em uma solução de pH 7. Portanto, se dissolvermos o aminoácido em uma solução com pH 9 (solução básica), na qual a concentração de prótons livres é 100 vezes menor do que em pH 7, ocorrerá a saída de prótons da molécula do aminoácido.

Estes dois casos extremos que você acabou de ver (pH muito ácido e muito alcalino) podem parecer drásticos e pouco realísticos, mas na verdade não são, pois nosso organismo não se mantém sempre em pH neutro:

- no estômago, onde se dá a digestão das proteínas, o pH pode chegar a 1,5 ou 2, é provável que os aminoácidos aí encontrem em situação bastante parecida com a primeira;
- nos lisossomas das nossas células, onde muitas de nossas proteínas são degradadas e recicladas, o pH pode atingir valores em torno de 5;
- muitas bactérias podem viver em ambientes de pHs tanto muito ácidos como muito básicos.

O fato de um aminoácido ser capaz de receber ou de doar prótons de acordo com a concentração de H^+ a que é submetida lembra algo que você aprendeu nas últimas aulas?

Pense um pouco: se você adicionar prótons a uma solução e estes prótons imediatamente se associarem a uma molécula (portanto, não ficarem livres), o pH da solução vai ser alterado imediatamente?

Ora, em situações como a descrita anteriormente, ou seja, adição de H^+ sem alteração do pH, a molécula presente na solução está funcionando como um tampão! Veja na seção a seguir, com mais detalhes, como os aminoácidos podem exercer este papel!

CURVAS DE TITULAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS

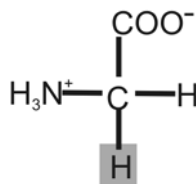
Vamos tomar como exemplo a glicina (**Figura 9.4**), já que é o aminoácido mais simples de todos, e observar o que ocorre com sua molécula quando ela é exposta à variação de pH.

Glicina

Figura 9.4: A estrutura da glicina em pH neutro (7,0). O grupamento lateral está destacado em cinza-claro e os grupamentos ionizáveis, em cinza-escuro. Em pH 7, a molécula se apresenta com uma carga positiva sobre sua porção amino (NH_3^+) e com uma carga negativa sobre a porção carboxílica (COO^-).

Em pH ácido, por exemplo, pH 1, conforme você já sabe, a concentração de H^+ livre é alta. Em uma situação como essa, a tendência desses prótons é de se agregarem às moléculas que sejam capazes de receber um próton, como é o caso dos aminoácidos. Neste pH, como existe muito H^+ livre, a glicina está completamente protonada, isto é, sua carboxila recebeu um próton (está na forma COOH) e o seu grupamento amino na forma NH_3^+. Enquanto a carboxila vai "seqüestrando" prótons do meio, o pH da solução se mantém constante. Observe a **Figura 9.5**, ainda utilizando a glicina como exemplo, e entenda molecularmente o que está acontecendo:

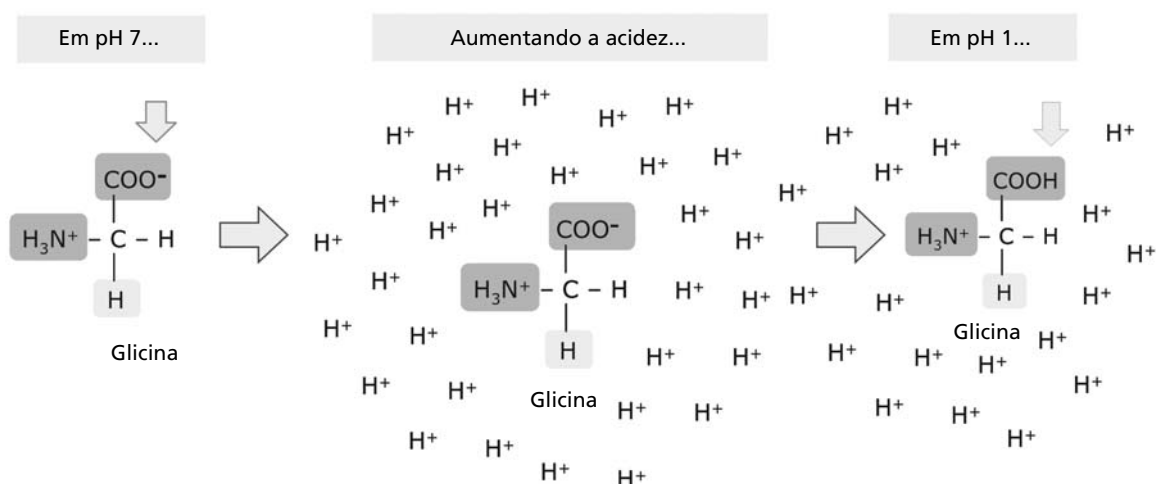



Figura 9.5: Em pH neutro, a glicina apresenta sua carboxila ionizada (COO-). Em pH ácido, por exemplo, 1, a concentração de H^+ é alta (representada pelos H^+ em torno da glicina) de tal maneira que o grupamento carboxila é protonado (recebe um próton do meio).

Em pH neutro, a glicina encontrava-se com a carboxila dissociada (COO^-). Em pH ácido, a glicina fica completamente protonada, ou seja, com sua carboxila na forma COOH e o seu grupamento amino na forma NH_3^+. Por ter recebido um próton que neutralizou sua carga negativa ($COO^- \rightarrow COOH$), sua carga líquida passou a valer +1.

E se adicionarmos a esta solução de pH 1 gotas de uma base forte, como KOH (hidróxido de potássio), por exemplo? Uma base forte se dissocia imediatamente em solução aquosa; o pH tenderá a subir já que a hidroxila (OH^-) do KOH "roubará" os prótons livres da solução, formando água ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$). A associação entre H^+ e OH^- fará

com que a concentração de H^+ no meio diminua; com menos prótons livres, o pH sobe para valores mais altos.

Ao alcançar o pH 7, você já sabe como estará a fórmula da glicina (volte à **Figura 9.4**). Vamos, então, continuar adicionando mais hidróxido de potássio. O pH continuará a subir até um ponto em que, mesmo colocando mais hidróxido de potássio, ele passa a não se alterar muito. O que está ocorrendo neste momento? Veja a **Figura 9.6**:

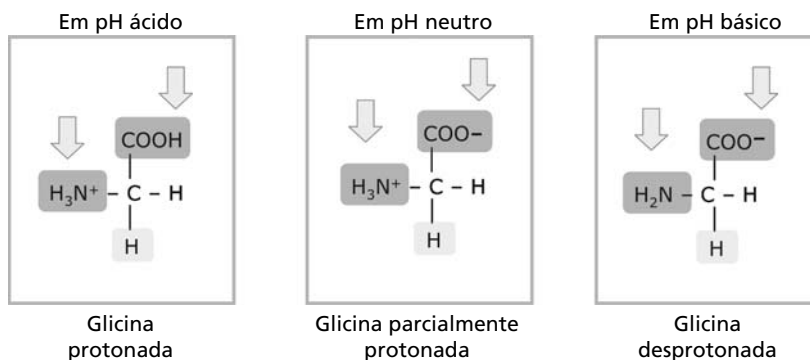
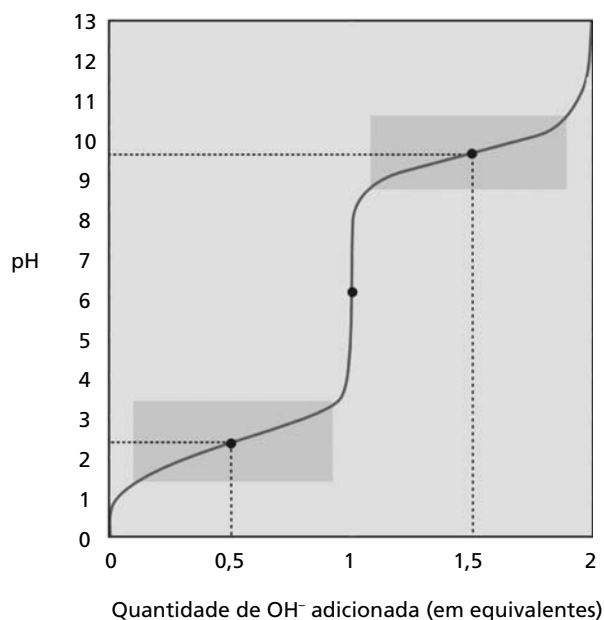



Figura 9.6: Dependendo do pH em que o aminoácido se encontra, seus grupamentos se encontrarão protonados ou desprotonados. Em pH ácido, a alta concentração de H^+ faz com que todos os grupamentos estejam completamente protonados; em pH neutro, só metade dos grupamentos está protonado; por fim, quando o pH é básico, a baixa concentração de H^+ no meio promove a dissociação destes íons do aminoácido, fazendo com que ele se encontre 100% desprotonado.

Nesse valor de pH, o grupamento COOH da glicina começa a perder seu próton (passando à forma COO^-). Os prótons da solução, "roubados" pela hidroxila adicionada, são compensados pelos prótons liberados pela carboxila da glicina, o que faz com que o pH não se altere. Podemos dizer que ela atuou como um tampão, pois, ao perder o hidrogênio da carboxila, evitou que o pH da solução subisse muito. A carga líquida do aminoácido nesta situação é -1 (**Figura 9.7**).

Observe o **Gráfico 9.1**. Se continuarmos a adicionar mais hidróxido de potássio, todas as moléculas de glicina perderão seu hidrogênio da carboxila e, então, o pH da solução voltará a subir muito rapidamente. Sua carga líquida nesse ponto é nula (**Figura 9.7**).

Gráfico 9.1: Comportamento do pH de uma solução de glicina a partir da adição de uma base forte

Adicionando mais e mais hidróxido de potássio, percebemos que há um segundo momento no qual o pH da solução não se altera mais. E agora, o que será que está acontecendo?

A resposta é simples. Uma vez que adicionamos muito hidróxido de potássio, o pH da solução ficou em torno de 8 ou 9, ou seja, a concentração de prótons livres ficou muito baixa e a concentração de hidroxilas livres tornou-se relevante. O grupamento amino da glicina passa a perder seu próton ($NH_3^+ \rightarrow NH_2$) que se junta às hidroxilas provenientes da base, formando água. Com isso, o pH da solução fica inalterado. Sua carga neste ponto é –1 (**Figura 9.7**) e o pH da solução já está básico (acima de 7).

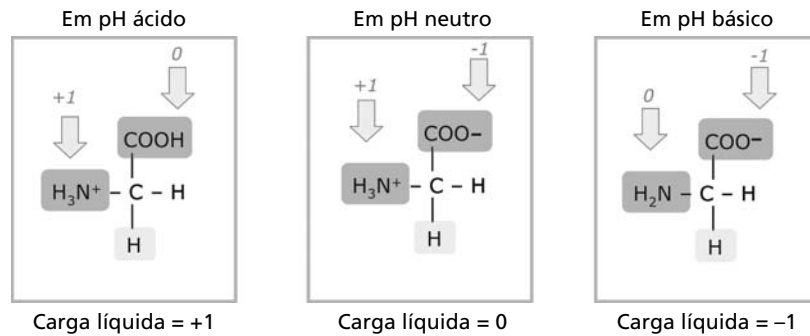



Figura 9.7: Resumo do que ocorre com a glicina quando o pH da solução sobe. Em pH ácido, todos os grupamentos estão protonados, a carga da carboxila é nula e a do grupamento amino, +1; em pH neutro, a carboxila está desprotonada (carga –1) e a amina, protonada (+1), fazendo com que a carga líquida da glicina seja nula. Em pH básico, todos os grupamentos estão desprotonados: a carboxila vale –1 e a amina não tem carga.

Quantidade de H^+ no aminoácido x Quantidade de H^+ no meio

Analisando a relação entre a quantidade de prótons em um aminoácido em relação ao meio em que este se encontra, podemos dizer que:

– em um meio ácido, a concentração alta de prótons faz com que estes se associem aos aminoácidos. Assim, em pH ácido, os aminoácidos estão completamente protonados;

– em um meio alcalino, a concentração de prótons é baixa de tal maneira que faz com que os prótons da molécula de aminoácido se dissociem e fiquem livres no meio. Assim, em pH básico, os aminoácidos estão completamente desprotonados;

– em pH neutro (7,0), a carboxila está dissociada (está na forma COO^-) e a amina está protonada (NH_3^+).

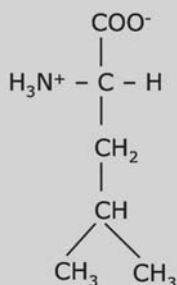
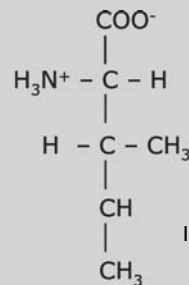
ATIVIDADE

2. Qual é a carga?

Veja a estrutura dos aminoácidos a seguir:

$$H_3N^+ - \underset{\underset{\underset{CH_3 \quad CH_3}{CH}}{CH_2}}{\overset{COO^-}{C}} - H$$

Leucina

$$H_3N^+ - \underset{\underset{\underset{CH_3}{CH}}{H - C - CH_3}}{\overset{COO^-}{C}} - H$$

Isoleucina

A leucina e a isoleucina, assim como a glicina, são dois aminoácidos apolares. Eles apresentam grupamentos laterais quase iguais, não fosse pela organização diferenciada dos átomos de carbono. Sobre esses dois aminoácidos, responda:

a. Qual é o estado de protonação destas moléculas?

Leucina: ( ) completamente protonado
( ) parcialmente protonado
( ) completamente desprotonado

Isoleucina: ( ) completamente protonado
( ) parcialmente protonado
( ) completamente desprotonado

b. As estruturas apresentadas têm que carga líquida?

Leucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1
Isoleucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1

c. Em pH ácido, portanto, as cargas líquidas dessas moléculas seriam:

Leucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1
Isoleucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1

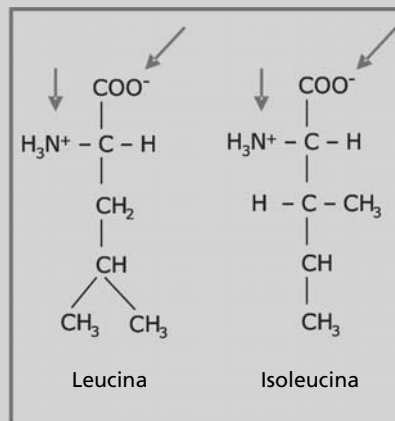
d. Em pH alcalino, portanto, as cargas líquidas dessas moléculas seriam:

Leucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1
Isoleucina: ( ) +1 ( ) zero ( ) –1

RESPOSTAS COMENTADAS

COO^- | $H_3N^+ - C - H$ | CH_2 | CH | CH_3 CH_3

Leucina

COO^- | $H_3N^+ - C - H$ | $H - C - CH_3$ | CH | CH_3

Isoleucina

Repare que as estruturas da leucina e da isoleucina estão com uma carga positiva sobre a amina e uma carga negativa sobre a carboxila. Isso significa que as moléculas já sofreram desprotonação de um de seus grupamentos ionizáveis (estão parcialmente protonadas). No estado em que estão representadas, tanto uma quanto outra molécula têm carga líquida zero.

Este estado de protonação de ambas é condizente com uma região de pH em torno de 7, ou seja, neutra. Se colocássemos estas duas substâncias em pH ácido, a alta concentração de prótons faria com que a carboxila ficasse na forma COOH, e as moléculas estariam completamente protonadas. A carga líquida, em pH ácido, portanto, seria +1 (COOH = neutro e $NH_3^+ = +1$). Já em pH alcalino, a situação se inverteria. As moléculas liberariam seus prótons para o meio, os quais iriam reagir com hidroxilas livres formando água. Totalmente desprotonadas, as moléculas estariam com carga negativa no grupamento COO^- e nenhuma carga sobre o grupamento amino, o que, na soma, perfaz uma carga líquida de –1.

Resumindo, há pelo menos dois momentos em que um aminoácido pode impedir alterações no pH de uma solução, ou seja, pode agir como tampão.

– Momento 1:

Quando o aminoácido está em meio bastante ácido, está completamente protonado (grupamentos nas formas COOH e NH_3^+). Neste momento, se adicionarmos uma base à solução, o pH começará a subir até uma determinada região (que depende do aminoácido em questão, mas que é ainda na faixa de pH ácido), e as carboxilas começarão a sofrer dissociação ($COOH \rightarrow COO^-$), liberando prótons no meio e mantendo a concentração de H^+ constante. Em pH 7,0, os aminoácidos encontram-se com a carboxila α desprotonada (carga negativa) e a amina protonada (carga positiva).

– Momento 2:

Quando um aminoácido está em um meio de pH neutro e continuamos a adicionar uma base a este meio, o pH da solução subirá até um determinado ponto, na faixa do básico. Neste momento, os grupamentos amino começarão a se dissociar ($NH_3^+ \rightarrow NH_2$), liberando prótons para o meio. Estes prótons reagirão com as hidroxilas livres formando água e, por alguns instantes, por mais que adicionemos mais base, o pH se manterá constante.

Assim como todo tampão, o comportamento da glicina em uma solução em que ocorre mudança de pH pode também ser expresso por uma curva de titulação. Reveja o **Gráfico 9.1**.

Repare que há neste gráfico duas regiões destacadas: uma em pH ácido e outra em pH alcalino. Nestas duas regiões, a inclinação da curva se altera, ficando menos acentuada. Isso significa que, nesses trechos, hidroxilas estão sendo adicionadas sem que haja uma alteração expressiva do pH da solução.

Isso acontece porque este aminoácido se comporta como um ácido fraco, liberando prótons de acordo com a mudança de pH do meio. Como a glicina tem dois grupamentos capazes de liberar um próton cada um, existem duas faixas de pH em que este aminoácido funciona como um tampão.

De posse dessas informações, pense um pouco: será que existe uma ordem na remoção dos prótons que estão presos à molécula do aminoácido? Ou será que os prótons saem sempre juntos, independente do grupo ao qual estão presos? Se há uma ordem, qual grupamento perde próton primeiro durante a curva de titulação, a carboxila ou o grupamento amino?

A resposta para estas questões não é difícil. A carboxila é um grupamento ácido, cuja tendência é de perder prótons quando colocada em solução aquosa. A afinidade da carboxila pelo próton não é muito elevada. Já o grupamento amino (NH_3^+) se comporta como uma base de Bronsted-Lowry, ou seja, uma molécula que costuma receber um próton. O grupamento amino, portanto, é um grupamento que tem grande afinidade por prótons.

Desta forma, de fato existe uma ordem na saída dos prótons da molécula do aminoácido. Os grupamentos que têm mais facilidade de perder seus prótons o fazem nas primeiras adições de hidroxila. Os grupamentos que têm mais afinidade pelos seus prótons, perdem-nos apenas quando a quantidade de hidroxila adicionada é muito alta, ou seja, em pH mais básico. É exatamente a menor ou a maior afinidade de um grupamento por seu próton que vai determinar a forma da curva de titulação.

Entendendo afinidade

Podemos comparar o comportamento dos aminoácidos em soluções cujo pH está variando (de ácido a básico), grosseiramente, ao que ocorre, por exemplo, quando o vento sopra em uma árvore com folhas amarelas (que estão fracamente presas ao galho) ou com folhas verdes, jovens e bem fixadas ao galho.
Obviamente, as folhas amarelas são as primeiras a cair ao chão, e só com um vento mais forte é que as folhas verdes, então, caem.
No nosso caso, o vento é a hidroxila que estamos adicionando à solução de aminoácidos e as folhas amarelas e verdes são os prótons que devem "cair" ou sair da molécula.
Obviamente, os prótons que são como as folhas amarelas (que estão "menos presos") são primeiramente removidos da molécula, e os prótons que são como as folhas verdes são removidos posteriormente.
Logo, fazendo a analogia entre um aminoácido e a nossa árvore de folhas amarelas e verdes, o próton da carboxila é tipo "folha amarela" e o próton do grupo amino é tipo "folha verde"!

Outra coisa importante para você reparar é que há um ponto assinalado na curva em torno do pH 2,3, bem no meio da região destacada. Esse ponto representa o pK dos grupamentos carboxila do aminoácido, ou seja, o valor de pH no qual metade das carboxilas está protonada e a outra metade está desprotonada (**Figura 9.8**).

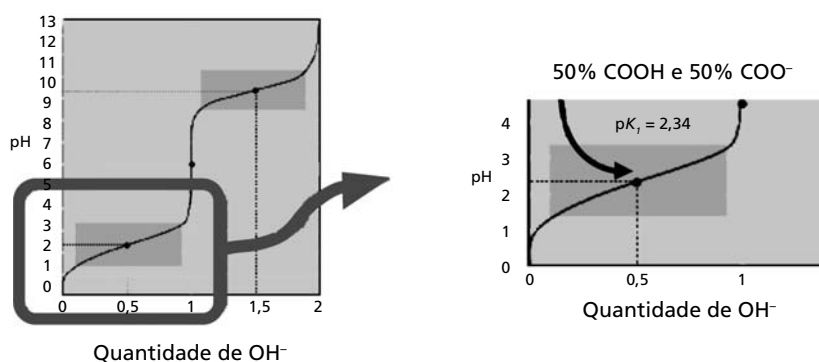



Figura 9.8: Detalhe do **Gráfico 9.1**, destacando a região onde o tamponamento acontece por desprotonação da carboxila. O ponto assinalado na curva (pH em torno de 2,3) representa o pK deste grupamento carboxila, ou seja, o valor de pH em que metade dessas COOH está protonada e metade não. Para a glicina, este pK vale precisamente 2,34.

Observe agora a região destacada do gráfico em torno do pH 9,5, onde também há um ponto assinalado. O que este ponto representa?

____

____

Na faixa de pH básico, o grupamento amino se dissocia, liberando um próton ($NH_3^+ \rightarrow NH_2$). O ponto assinalado revela o pK deste grupamento, ou seja, o valor de pH no qual metade das aminas está protonada e a outra metade está desprotonada (**Figura 9.9**).

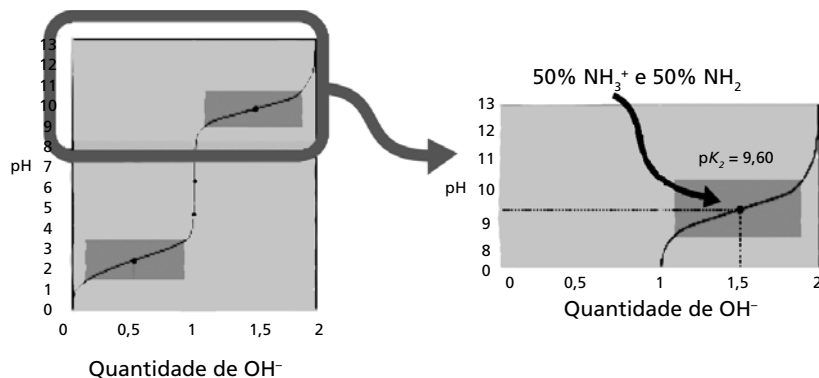



Figura 9.9: Detalhe do **Gráfico 9.1**, destacando a região onde o tamponamento acontece por desprotonação da amina. O ponto assinalado na curva (pH em torno de 9,5) representa o pK deste grupamento amino, ou seja, o valor de pH em que metade dessas NH_3^+ está protonada e metade não. Para a glicina, este pK vale precisamente 9,60.

Por que esta explicação toda sobre pKs? Para você ver como, de fato, os aminoácidos são tampões: eles possuem grupamentos ionizáveis, os quais se dissociam em um determinado valor de pH. Assim como para os tampões que você aprendeu na Aula 7, o valor de pH em que você encontra metade de um grupamento ionizável do aminoácido protonado corresponde ao pK deste grupamento.

CONCLUSÃO

Um aminoácido possui pelo menos dois grupamentos capazes de liberar prótons quando está em solução: a carboxila α e a amina α, isto é, os grupamentos carboxila e amina ligados ao carbono α da molécula de aminoácido. Estes dois grupamentos fazem com que a curva de titulação de um aminoácido revele, pelo menos, dois pKs.

Aminoácidos cujos grupamentos laterais apresentam radicais ionizáveis (capazes de se dissociar) apresentarão mais de dois pKs. É isso que você aprenderá na aula que vem!

ATIVIDADE FINAL

pH, pK e estrutura dos aminoácidos

As propriedades que tornam as proteínas fundamentais à vida estão diretamente relacionadas com as características químicas dos aminoácidos que as compõem. A seguir, você encontra dois aminoácidos apolares, a alanina e a valina, cada um com seus pKs representados. Suas tarefas são:

a. Relacionar os pKs aos grupamentos a que eles se referem (se são pKs para dissociação da COOH ou da NH_3^+);

Alanina:

- $pK_1 = 2,4$ ( ) carboxila ( ) amina

- $pK_2 = 9,7$ ( ) carboxila ( ) amina

Valina:

- $pK_1 = 2,3$ ( ) carboxila ( ) amina

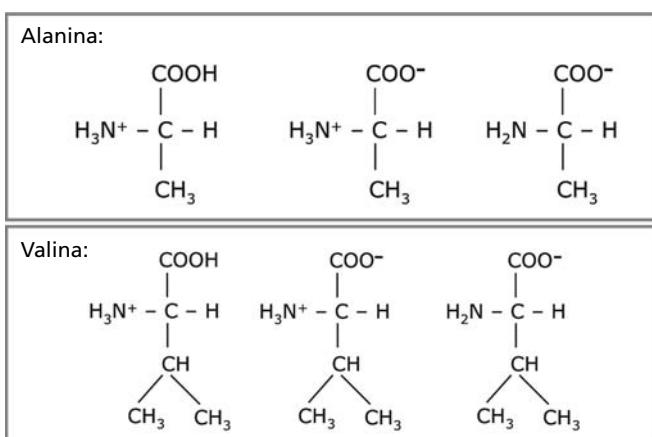
- $pK_2 = 9,6$ ( ) carboxila ( ) amina

b. Identificar (circulando) qual é a estrutura destes dois aminoácidos em pH 5 (analise novamente os pKs apresentados na letra *a*).

Alanina:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_3N^+ - C - H \\ | \\ CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} COO^- \\ | \\ H_3N^+ - C - H \\ | \\ CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} COO^- \\ | \\ H_2N - C - H \\ | \\ CH_3 \end{array} \end{array}$$

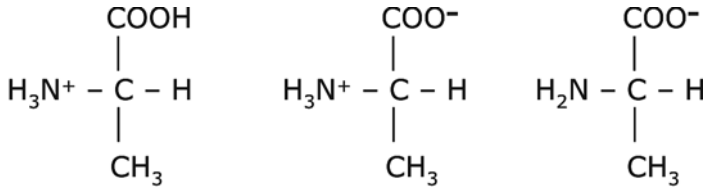
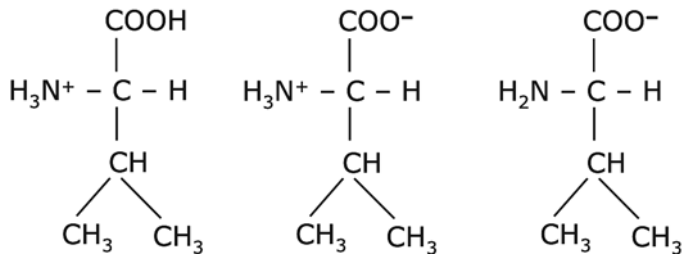
Valina:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H_3N^+ - C - H \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} COO^- \\ | \\ H_3N^+ - C - H \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} & \begin{array}{c} COO^- \\ | \\ H_2N - C - H \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \end{array}$$

c. Agora, considere que esses aminoácidos estão em uma solução de pH 11. Circule a estrutura correspondente a cada aminoácido nesta condição:

Alanina:

$COOH$	COO^-	COO^-
$H_3N^+ - C - H$	$H_3N^+ - C - H$	$H_2N - C - H$
CH_3	CH_3	CH_3

Valina:

$COOH$	COO^-	COO^-
$H_3N^+ - C - H$	$H_3N^+ - C - H$	$H_2N - C - H$
CH	CH	CH
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3

RESPOSTAS COMENTADAS

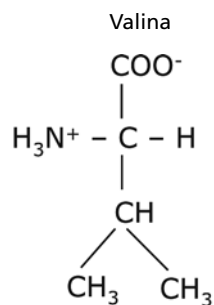
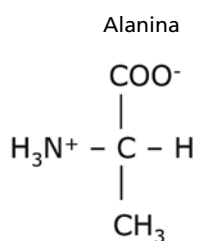
De acordo com o que você aprendeu nesta aula, os aminoácidos se comportam em solução aquosa como ácidos fracos. Isso é o mesmo que dizer que eles são capazes de doar prótons, de acordo com o meio em que se encontrem. Grupamentos que possuem menos afinidade pelos prótons tenderão a liberá-los em água após pequenos aumentos na concentração de OH^-*. Com pequenos aumentos no pH de uma solução pela adição de* OH^- *(de uma base forte), a carboxila sofre dissociação. Assim, os pKs de valores mais baixos (2,4 para a alanina e 2,3 para a valina) se referem à dissociação do grupamento COOH, que passa a* COO^-*. O valor de pK mais alto (9,7 para a alanina e 9,6 para a valina) se refere à dissociação da amina (*$NH_3^+ \rightarrow NH_2$*). A amina se dissocia somente quando as concentrações de prótons caem muito, pois ela é uma base de Bronsted-Lowry, ou seja, tem tendência a receber e não a doar prótons.*

Tanto para a alanina quanto para a valina, o pH 5 é maior do que o pK de dissociação da carboxila e menor do que o pK de dissociação da amina. Isso significa que a carboxila está dissociada, mas a amina ainda não. Nesta situação, as estruturas encontradas são:

Alanina

COO^-
|
$H_3N^+ - C - H$
|
CH_3

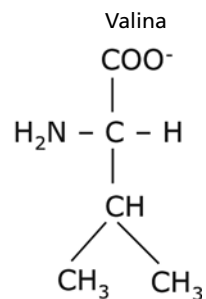
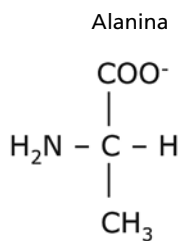
Valina

COO^-
|
$H_3N^+ - C - H$
|
CH
/ \
CH_3 CH_3

Já em pH 11, o grupamento amino também encontra-se dissociado. As estruturas encontradas, portanto, são:

Alanina

COO^-
|
$H_2N - C - H$
|
CH_3

Valina

COO^-
|
$H_2N - C - H$
|
CH
/ \
CH_3 CH_3

RESUMO

Os aminoácidos, por apresentarem grupamentos tituláveis como o grupamento COOH e NH_3^+, comportam-se, em solução, como um tampão. Se você observar a curva de titulação dos aminoácidos quando é adicionada uma base forte à solução, é possível perceber algumas regiões desta curva onde o pH da solução não se altera. Nessas regiões, ocorre a saída de prótons dos grupamentos tituláveis presentes no aminoácido, que neutralizam as hidroxilas adicionadas.

Assim, em uma solução ácida, a adição de uma base forte provocará a liberação de prótons do grupamento carboxila ($COOH \rightarrow COO^-$) do aminoácido, neutralizando a base adicionada. Pela adição de mais base, todas as carboxilas já se encontram na forma COO^-, e não há mais prótons liberados por esse grupamento para conter mudanças no pH. Se a concentração de OH^- continuar aumentando, chegará um ponto em que começará a dissociação do grupamento amino ($NH_3^+ \rightarrow NH_2$), também liberando prótons no meio, mantendo o pH da solução constante.

As variações no estado de protonação de um aminoácido também acarretam mudanças na carga final da molécula. Para um aminoácido com dois grupamentos dissociáveis, há três cargas possíveis: o estado completamente protonado confere carga +1; quando está parcialmente protonado, a carga é nula; por fim, quando está completamente desprotonado, a carga do aminoácido é –1.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Continuaremos com este assunto na próxima aula, quando você verá a titulação do ácido glutâmico (um aminoácido ácido) e da lisina (um aminoácido básico). Se você ainda tem dúvida quanto à titulação da glicina, vale a pena uma releitura desta aula antes de seguir adiante.

Mais propriedades químicas dos aminoácidos

AULA 10

Meta da aula

Apresentar as propriedades químicas de aminoácidos ácidos e básicos em solução aquosa.

objetivos

Ao final desta aula, você deverá ser capaz de:

interpretar o que são os platôs de uma curva de titulação;

identificar os grupamentos ionizáveis de um aminoácido de acordo com o pH da solução em que ele se encontra;

calcular a carga líquida de uma molécula de aminoácido de acordo com seu grau de ionização;

interpretar o que significam os pKs de um aminoácido;

definir ponto isolétrico.

Pré-requisitos

Para acompanhar bem esta aula, é preciso que você tenha em mente o que já aprendeu sobre o comportamento de um aminoácido de cadeia lateral não carregada em solução aquosa, tema tratado na aula passada. Revise a dissociação dos grupamentos carboxila e amino, bem como a curva de titulação da glicina.

INTRODUÇÃO

CARBOXILA α E AMINA α

Carboxila (COOH) e amina (NH_2) ligadas ao carbono α de um aminoácido.

Na aula passada, você viu o que ocorre com a glicina em solução aquosa. A glicina é um aminoácido apolar, ou seja, um aminoácido cuja cadeia lateral (um hidrogênio) não se dissocia. Na glicina, a **CARBOXILA α** e a **AMINA α** é que são responsáveis por sua capacidade de atuar como um tampão. Estes dois grupamentos, em solução aquosa, são capazes de liberar ou de se associar a prótons dependendo da concentração de H^+ no meio. Dessa maneira, eles funcionam como ácidos (quando doam H^+) ou bases (quando aceitam H^+) de Bronsted-Lowry.

Na Aula 8, você aprendeu que existem vinte aminoácidos de interesse para a bioquímica, pois são constituintes das proteínas, um grupo de biomoléculas muito importante. Naquela ocasião, você estudou as estruturas desses aminoácidos, e viu que alguns deles apresentam cadeia lateral com grupamentos polares, carregados ou não. Exemplos destes aminoácidos são o ácido glutâmico e a lisina.

O ácido glutâmico é aminoácido de caráter ácido, com uma cadeia lateral constituída por uma carboxila. Esta cadeia lateral é carregada negativamente em pH neutro (**Figura 10.1.a**) e, quando o aminoácido está com esta carga negativa, é chamado de glutamato. A lisina (**Figura 10.1.b**), por sua vez, é um aminoácido básico, que apresenta uma amina no seu grupamento lateral. Esta amina, em pH neutro, encontra-se protonada (ou seja, na forma NH_3^+), conferindo à molécula de aminoácido uma carga positiva.

(a)

(b)

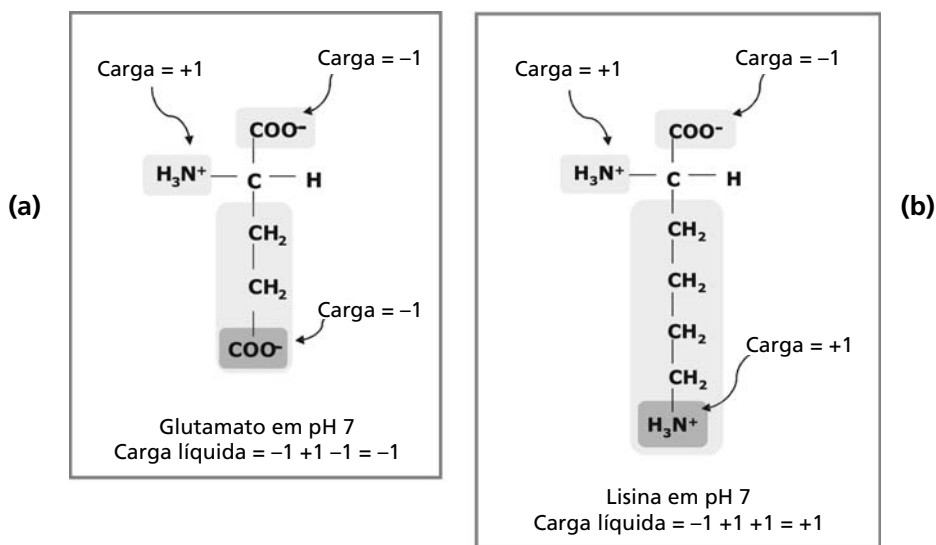



Figura 10.1: Os aminoácidos ácido glutâmico (a) e lisina (b) em pH neutro, quando estão com seus grupamentos laterais ionizáveis. O glutâmico, neste pH, apresenta duas cargas negativas e uma positiva, somando uma carga líquida igual a –1. Nesta situação, este aminoácido é chamado de glutamato. A lisina apresenta, em pH 7,0, duas cargas positivas e uma negativa, somando carga líquida igual a +1.

Agora que você já se lembrou de como são estes aminoácidos, que tal aprender um pouco sobre o comportamento deles em solução aquosa?

TITULANDO O ÁCIDO GLUTÂMICO

!

Não precisa ficar confuso! Ácido glutâmico e glutamato são a mesma molécula, só que em estados de protonação diferentes.

Observe a **Figura 10.2**, correspondente à titulação do ácido glutâmico por uma base forte, o hidróxido de potássio (KOH):

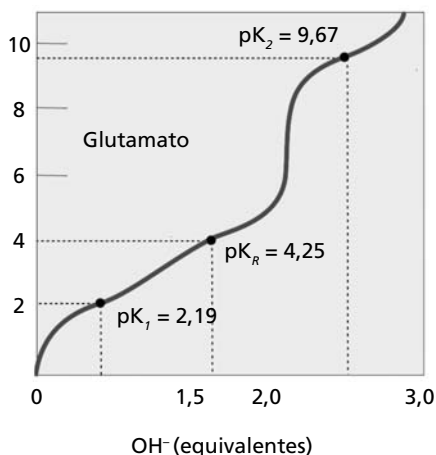



Figura 10.2: Titulação do ácido glutâmico pela adição de uma base forte, a qual aumenta (ao se dissociar) a quantidade de OH^-, reduzindo a concentração de H^+ livres. O que são os pKs você verá depois da explicação sobre a dissociação dos grupamentos ionizáveis.

Veja que, embora não estejam bem definidos, existem três platôs (três patamares) nesta curva. Você sabe por que eles existem? Sabe a que se referem? (dica: analise novamente a estrutura do ácido glutâmico, na **Figura 10.1.a**)

Se você respondeu que a existência dos três platôs se deve à existência de três grupamentos ionizáveis na molécula do ácido glutâmico, marcou um belo gol!

Como você sabe, os prótons se dissociam das moléculas de acordo com a afinidade que possuem os grupamentos aos quais estes H^+ estão ligados.

Assim, grupamentos ácidos têm tendência maior a liberar prótons. O primeiro platô se deve à saída do hidrogênio da carboxila α; o segundo se deve à saída do hidrogênio ligado à carboxila do grupamento R. À medida que o pH vai aumentando, ou seja, a concentração de H^+ vai diminuindo, grupamentos que naturalmente não são bons doadores de prótons (como é o caso das aminas) acabam se dissociando também. O terceiro platô, portanto, refere-se à saída do hidrogênio do grupamento amino.

Vamos explorar, passo a passo, a curva de titulação mostrada na **Figura 10.2**, começando com o ácido glutâmico em pH bem ácido, como por exemplo pH 1.

Em pH 1, o ácido glutâmico apresenta-se completamente protonado: suas duas carboxilas estão na forma COOH e seu grupamento amino na forma NH_3^+. Desta maneira, ele apresenta carga +1, conforme mostra a **Figura 10.3**:

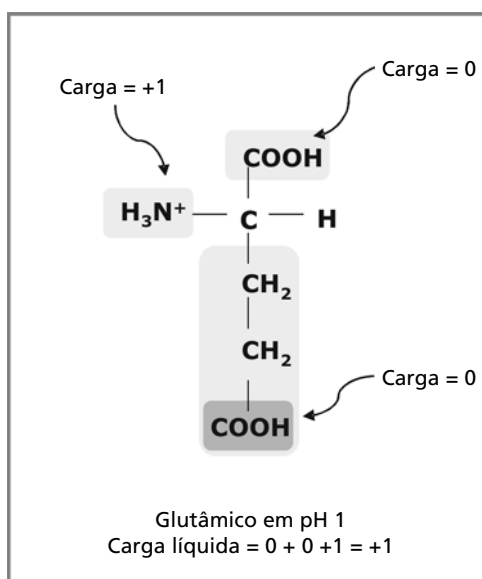



Figura 10.3: Estrutura do ácido glutâmico em pH 1 (bastante ácido). Todos os grupamentos da molécula encontram-se protonados, somando carga líquida para o aminoácido = +1.

À medida que adicionamos hidróxido de potássio à solução, o pH da solução vai se elevando até um ponto em que não sobe mais (início do primeiro platô). Neste ponto, no primeiro platô do gráfico (referente à primeira dissociação), o próton da carboxila ligada ao carbono α é que está se dissociando; enquanto isso acontece, o pH da solução pouco se altera.

Continuando a adição de hidróxido de potássio, vemos que o pH da solução sobe gradualmente. Nesse momento, a estrutura da molécula é a representada na **Figura 10.4.** O pH sobe até atingir um valor (por volta de 3) no qual se forma um segundo platô. Nesse ponto, próximo ao pK_R (segundo platô do gráfico, referente à dissociação do grupamento lateral R), é o próton da carboxila do grupamento R que está deixando a molécula do ácido glutâmico.

!

Em curvas de titulação de aminoácidos com três grupamentos ionizáveis (os dois da estrutura de todo aminoácido mais o do grupamento lateral), chamaremos o valor de pH em que o grupamento lateral se dissocia de pK_R.

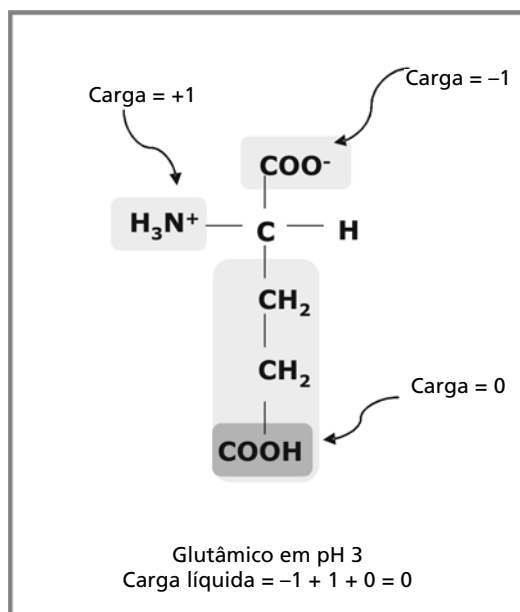



Figura 10.4: Ácido glutâmico em pH em torno de 3. Neste pH, a carboxila ligada ao carbono α já se dissociou, apresentando carga –1. Os outros dois grupamentos ionizáveis da molécula continuam protonados: a carboxila do grupamento lateral R apresenta carga = 0, e a amina, uma carga positiva. A carga líquida da molécula, por volta do pH 3, é nula.

Quando o próton da carboxila ligada ao grupamento R se dissocia da molécula, o que acontece durante o segundo platô e acaba por volta do pH 5,5, a carga líquida da molécula se altera, assim como sua estrutura. Nesse ponto, o ácido glutâmico está como representado na **Figura 10.5**:

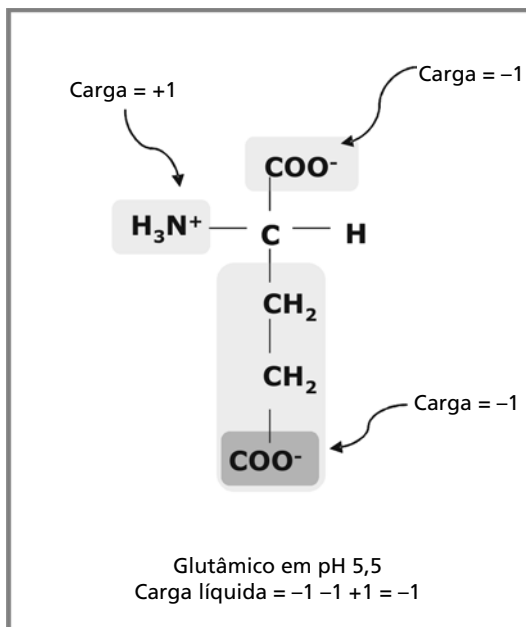



Figura 10.5: O aminoácido glutâmico em pH 5,5. Neste pH, a quantidade de prótons no meio é tal que o segundo grupamento carboxila da molécula se dissocia. A carga líquida da molécula, neste pH, é –1, pois há um grupamento com carga +1 (a amina) e dois com carga –1 cada.

!

Obviamente, o primeiro e o segundo platôs não ficam muito evidentes e acabam por se misturar, já que, por serem muito próximos, o fim de um passa a ser o começo do outro. É importante que você tenha em mente que, mesmo não sendo aparentemente tão definidos, eles se referem, cada um, a um grupamento que se dissociou. O primeiro foi a carboxila α, o segundo, a outra carboxila da molécula.

A adição de mais hidróxido de potássio na solução de aminoácido que já estava em pH 5,5 acarreta uma rápida subida do pH, até que tem início o terceiro platô, em torno de pH 9, na região do pK_2, o próton do grupamento amino passa a deixar a molécula do glutamato (**Figura 10.6**).

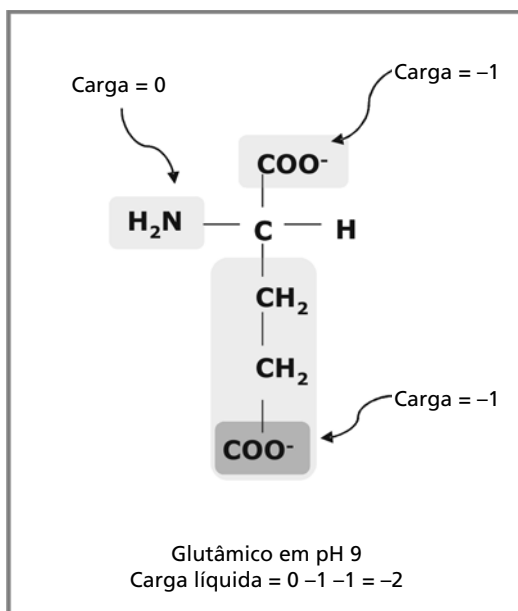



Figura 10.6: Estrutura do aminoácido glutâmico em pH 11. Neste valor de pH, a concentração de hidrogênio é baixa, fazendo com que a amina (NH_3^+) doe seus prótons para a solução. Este grupamento, quando está desprotonado (NH_2), tem carga = 0. A carga líquida da molécula, nesse pH, vale –2.

O glutamato, portanto, funciona como um tampão para três faixas de pH, diferente do que você viu na aula passada para os demais aminoácidos. Assim como ele, todos os aminoácidos que apresentam três grupamentos dissociáveis se comportarão da mesma maneira em uma solução cujo pH esteja sofrendo variações.

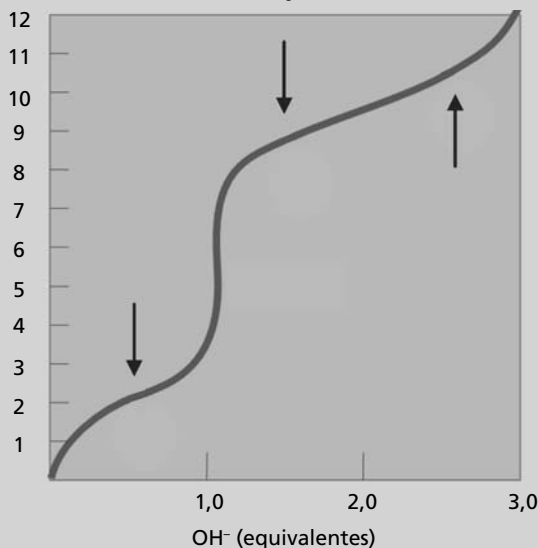
TITULANDO A LISINA

Até agora, você aprendeu como o ácido glutâmico se dissocia conforme o pH da solução em que ele se encontra vai aumentando. Além do fato de ambos serem aminoácidos, a lisina e o glutâmico têm mais uma característica em comum, que é o fato de ambos apresentarem mais de dois grupamentos ionizáveis. A diferença é que o glutâmico possui uma carboxila na sua cadeia lateral, o que o faz ser um aminoácido ácido, enquanto a lisina possui uma amina no seu grupamento R, sendo classificada como um aminoácido básico (se você não se lembra da estrutura da lisina em pH neutro, volte à **Figura 10.1**, no início desta aula).

Que tal aprender a titular um aminoácido básico fazendo uma atividade?

ATIVIDADE

1. Titulando a lisina

Suponha que haja uma solução aquosa na qual esteja presente o aminoácido lisina. Nesta solução, pouco a pouco, serão adicionadas gotas de hidróxido de potássio, uma base bastante forte. A base, gota a gota, aumentará o pH da solução, concorda? Veja o gráfico a seguir:

a. A que se referem os platôs indicados com as setas?

____

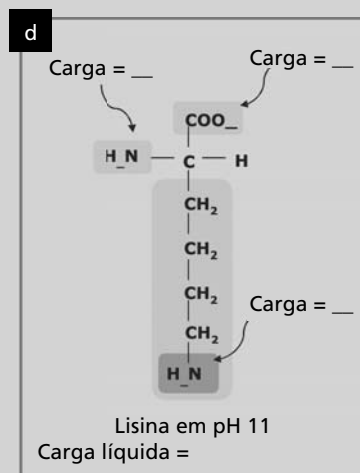
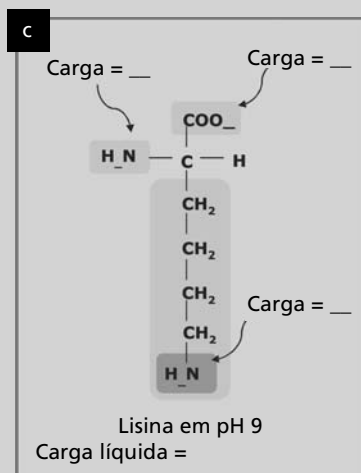
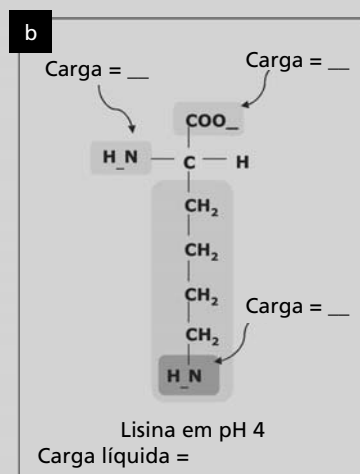
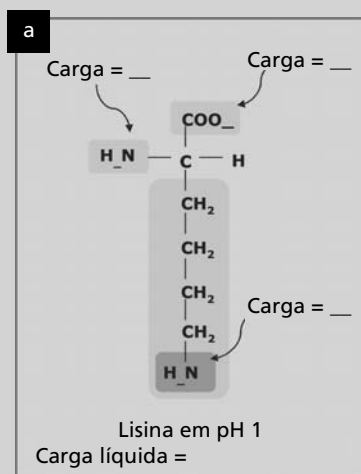
____

b. No trecho anterior, você viu que, no ácido glutâmico, primeiro se dissocia a carboxila α, em seguida a carboxila do grupamento lateral e, por último, a amina. Isso acontece porque as carboxilas têm menos afinidade pelo próton do que as aminas e, por isso, os liberam em pHs mais baixos do que as aminas fazem. Entre dois grupamentos idênticos (como as duas carboxilas do glutâmico), o que está associado ao grupamento lateral é que apresenta maior afinidade pelo próton, ou seja, que vai se dissociar por último.

Considerando essas informações:

– complete a estrutura da lisina nos diferentes pHs;

– indique quais são os grupamentos ionizados em cada valor de pH;

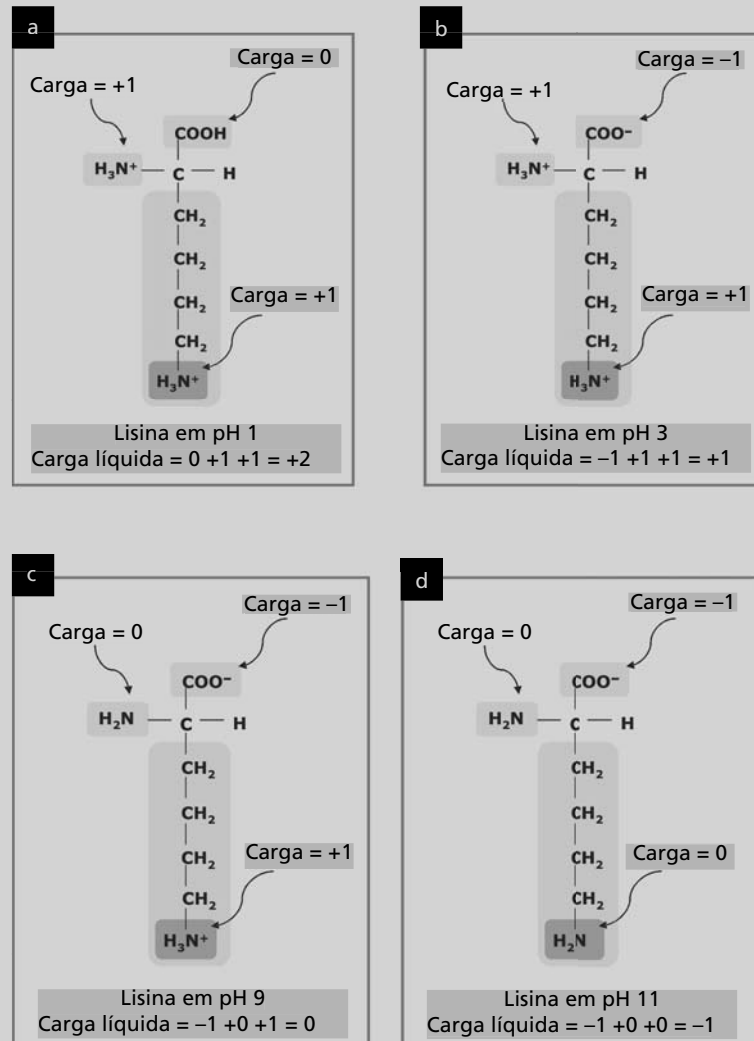
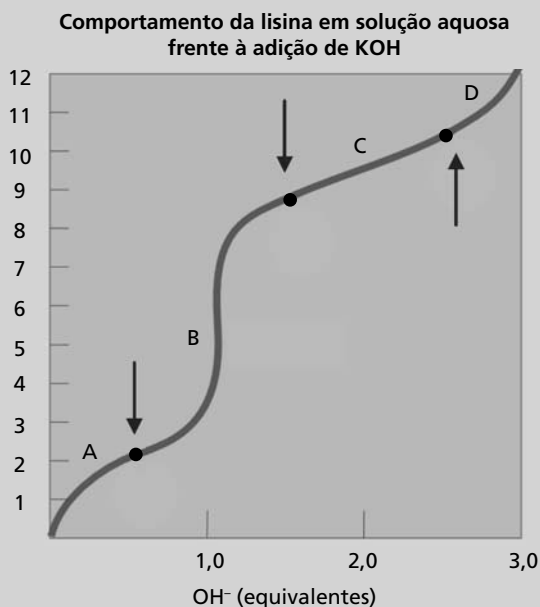
– preencha a lacuna para a carga de cada grupamento e calcule a carga líquida da molécula.

c. Relacione a curva de titulação com as estruturas que você completou. Em outras palavras, aponte, no gráfico, o trecho da curva em que as estruturas a, b, c e d podem ser encontradas.

RESPOSTA COMENTADA

A lisina é um aminoácido básico, que apresenta em sua cadeia lateral uma amina (NH_3^+). Como você viu na Aula 8, todos os aminoácidos funcionam como tampões. Isso acontece pois, frente a variações na concentração de prótons do meio em que se encontram, seus grupamentos carboxila e amino sofrem dissociação, liberando prótons para a solução. Dessa maneira, os aminoácidos controlam variações drásticas do pH do meio.

Os platôs vistos no gráfico de titulação do aminoácido lisina se referem às dissociações que esse aminoácido sofreu por estar em uma solução em que foi adicionada uma base forte, o hidróxido de potássio. A adição da base forte faz com que a concentração de hidroxilas (OH^-) aumente e, conseqüentemente, que a concentração de H^+ diminua. A diminuição na concentração de prótons fará com que, pouco a pouco, os grupamentos carboxila α, amina α e amina R (da cadeira lateral) se dissociem também.

O primeiro grupamento a se dissociar é a carboxila, por ter menor afinidade pelo próton; em seguida, se dissocia a amina α e, por último, a amina da cadeia lateral.

As estruturas, as cargas de cada grupamento e a carga líquida ficam dessa maneira:

De acordo com os valores de pH em cada quadro (a, b, c e d), você pode facilmente encaixar as estruturas no gráfico da titulação. Veja como fica:

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Antes de encerrarmos este estudo de curvas de titulação de aminoácidos, devemos ainda fazer algumas análises muito importantes.

Precisamos primeiro definir as constantes de equilíbrio de ionização dos grupamentos dos aminoácidos e seus pKs.

Relembrando...

Na Aula 7 foi definida a constante de equilíbrio da dissociação de um ácido (Ka).Vimos que, quanto maior for o valor de Ka, mais forte é o ácido em questão. Por outro lado, também aprendemos que pKa significa –log Ka (da mesma forma que pH = –log [H+]). Antes de prosseguirmos, vamos observar o seguinte exemplo:

Ácido forte → ácido fosfórico

$Ka = 7,25 \times 10^{-3}$ M

$pKa = -\log 7,25 \times 10^{-3} = 2,14$

Ácido fraco → ácido carbônico

$Ka = 4,47 \times 10^{-7}$M

$pKa = -\log 4,47 \times 10^{-7} = 6,35$

Logo, podemos inferir que quanto mais forte o ácido, maior o Ka e menor o pKa. Tendo isto em mente, vamos agora analisar os pKa dos aminoácidos.

Em nossa analogia da árvore (Aula 9), o pK seria como uma medida de quão amarela está a folha da árvore. Quanto menor o pK, mais facilmente um grupo perde seu próton, ou seja, quanto menor o pK, mais amarela seria a folha (e mais forte é o ácido).

Para você entender mais facilmente o significado do pK dos aminoácidos, volte à curva de titulação da glicina que foi discutida na aula passada. Reveja, então, as **Figuras 9.8** e **9.9** da Aula 9.

A curva de titulação da glicina apresenta dois pKs, conhecidos como pK_1 e pK_2. O seu pK_1 é 2,34, e o pK_2, 9,60 (os pKs de todos os grupamentos ionizáveis de todos os aminoácidos estão na **Tabela 10.1**, no final desta aula). O que significa isto? O que ocorre com a glicina quando ela está em pH 2,34 e 9,6?

Significa que, quando o pH da solução na qual se encontra a glicina atingir o valor de 2,34, metade das glicinas terão suas carboxilas ainda protonadas (COOH), como no começo da curva de titulação, e metade das glicinas terão suas carboxilas já desprotonadas (COO^-). Podemos dizer que, se tirássemos um "retrato" da nossa solução de glicina em pH 2,34, iríamos encontrá-la assim:

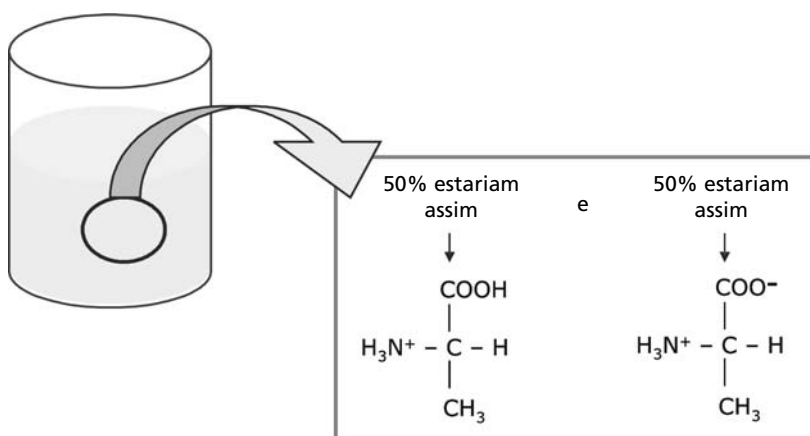



Figura 10.7: Estado de protonação das glicinas em pH 2,34 – o seu valor de pK_1. Estas duas formas coexistem em pH 2,34.

Voltando ao que você aprendeu na Aula 7, observe:

pH = pK + log (ionizado] / [não-ionizado])

pH = pK + log ([glicina–COO^-] / [glicina–COOH]).

Acabamos de comentar que em pH = 2,34 temos 50% das glicinas com suas carboxilas protonadas e 50% desprotronadas. Logo:

[glicina – COO^-] / [glicina – COOH] = 1.

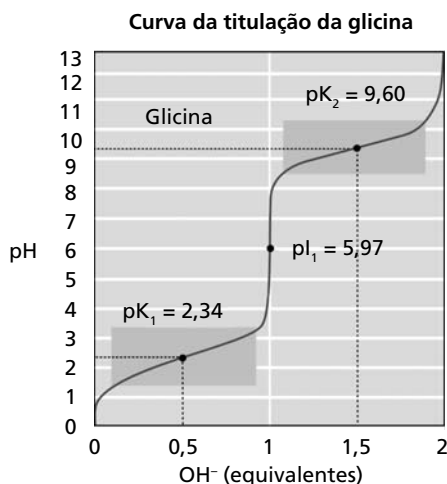
Aplicando esta informação na expressão anterior, temos:

$$pH = pK + \log 1$$

Como o log de 1 é igual a zero, a equação se reduz a:

$$pH = pK.$$

Portanto, o pK do grupamento de uma molécula equivale ao valor de pH em que metade das moléculas possuem este grupamento na forma protonada e metade das moléculas na forma desprotonada!

Observe por completo (e não dividido, como no final da Aula 9) a curva da titulação da glicina:

Se você pudesse observar a distribuição das moléculas de glicina, próxima ao final do primeiro platô (aproximadamente pH 3,34), como você imagina que seria?

Acertou se você disse que as carboxilas estariam quase que completamente na forma desprotonada!

Observe:

Ou seja, a proporção entre as carboxilas protonadas e desprotonadas vai se alterando em função do pH.

E em pH 9,6, como estaria a distribuição das formas de glicina? Neste pH, encontraremos as formas:

Essas formas estão presentes na proporção 50% – 50% em pH 9,6 porque este é o segundo pK da glicina, ou seja, o valor de pH no qual metade das moléculas já teve seu grupamento amina dissociado e a outra metade ainda não.

Agora, você reparou que há um ponto assinalado bem no meio da curva de titulação da glicina, no qual está escrito pI = 5,97? O que isso significa você vai aprender em seguida, logo depois de fazer a Atividade 2!

ATIVIDADE

2. Interpretando pK 4

O ácido aspártico é um aminoácido de caráter ácido, que pode sofrer dissociação de três grupamentos: a carboxila α, a amina α e a carboxila R (aquela ligada à cadeia lateral). Analise os quadros 1 e 2 a seguir:

Curva de titulação do ácido aspártico

Agora, responda:

a. Em pH 2,1, quais são as formas da molécula de ácido aspártico que estão presentes e qual a proporção entre elas?

____

____

b. Em pH 3,9, quais são as formas da molécula de ácido aspártico que estão presentes e qual a proporção entre elas?

____

____

c. Em pH 9,8, quais são as formas da molécula de ácido aspártico que estão presentes e qual a proporção entre elas?

____

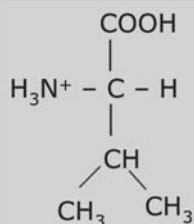
____

RESPOSTA COMENTADA

Esta atividade lhe permitiu monitorar se de fato você entendeu o significado do pK. O pK é o valor de pH em que encontramos metade das formas protonada e a outra metade desprotonada. É o valor de pH em que a concentração de H^+ é tal que metade dos grupos dissociáveis naquela faixa já sofreu dissociação.

O ácido aspártico, assim como o ácido glutâmico que você aprendeu a titular no início da aula, é um aminoácido ácido, com três grupamentos ionizáveis: duas carboxilas e uma amina.
As carboxilas, como você já sabe, têm menos afinidade pelos prótons do que as aminas e, por isso, se dissociam em pHs mais baixos. Assim, no primeiro platô da curva de titulação do ácido aspártico, o grupamento que se dissociou foi a carboxila α. Em seguida, se dissociou a carboxila da cadeia lateral e, por último, em pH básico, a amina ligada ao carbono α.
No gráfico estão indicados os pKs de dissociação destes grupamentos. No pK_1, ou seja, em pH 2,1, metade das formas já dissociou o próton da carboxila a e outra metade ainda não. Assim, neste pH, 50% estão na forma A e os outros 50%, na forma B.
O segundo platô se refere à dissociação da carboxila ligada à cadeia lateral. No valor de pH indicado como pK_2, 3,9, 50% das moléculas estão na forma B e os outros 50% já se dissociaram, e estão na forma C.
O terceiro platô, em pH básico, se refere à dissociação da amina. Em pH 9,8, o pK_3 dessa molécula, metade delas se encontram na forma C e a outra metade, completamente desprotonada, ou seja, na forma D.
Entender o significado do pK dos aminoácidos é muito importante para esta disciplina. Portanto, se ficou alguma dúvida a respeito desse assunto, não deixe de revisar o trecho da aula que não ficou claro ou, se julgar necessário, esclarecê-lo com um tutor, quer por telefone, pela plataforma ou presencialmente!

ATIVIDADE

3. Responda rápido!

Valina em pH ácido

A titulação da valina com uma base forte, por exemplo, NaOH, resulta em dois pKs. A reação de titulação que ocorre em torno do pK_2 (pH = 9,62) corresponde a:

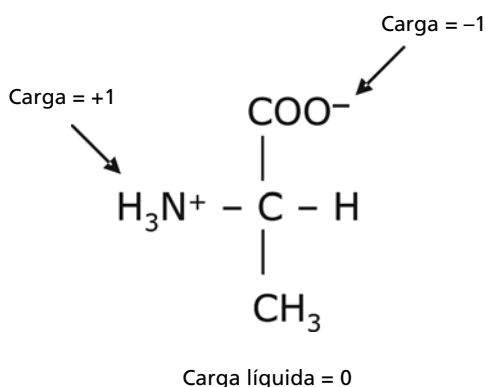
a. $-COOH + OH^- \rightarrow COO^- + H_2O$
b. $-COOH + -NH_2 \rightarrow -COO^- + -NH_2^+$
c. $-NH_3^+ + OH^- \rightarrow NH_2 + H_2O$
d. $-NH_2 + OH^- \rightarrow NH^- + H_2O$

RESPOSTA COMENTADA

A valina é um aminoácido apolar que possui dois grupamentos ionizáveis apenas: a carboxila e a amina ligadas ao carbono α. No segundo pK, o grupamento que se dissocia é a amina, que estava na forma protonada (NH_3^+) e fica na forma desprotonada (NH_2). Assim, a resposta correta é a letra c.

O QUE É PONTO ISOELÉTRICO?

Uma outra região da curva de titulação também muito importante é o ponto isoelétrico ou pI. O pI é o valor de pH onde o aminoácido titulado tem carga líquida igual a zero.

No caso da glicina, você viu no gráfico da titulação mostrado anteriormente que o seu pI é igual a 5,97. Isto significa que, em pH 5,97, a glicina se encontra sem carga, ou seja, na forma:

Mas de onde veio esse valor 5,97? Será que existe uma maneira fácil de se conhecer o pI de cada aminoácido? A resposta é positiva e nestes casos a Matemática nos auxilia muito. No caso da glicina, para saber seu pI sem precisar de fazer uma curva de titulação, basta usar a fórmula a seguir:

$$pI = ½ (pK_1 + pK_2) = \frac{(2,34 + 9,6)}{2} = 5,97$$

Ou seja, o pI fica na metade do caminho entre o pK_1 e o pK_2.

Já sei o que você está pensando: "E o que acontece quando o aminoácido possui 3 pKs?"

Esta fórmula que você acabou de ver é válida somente para os aminoácidos que não apresentam grupamento R titulável, isto é, grupamentos capazes de perder ou ganhar prótons. Em outras palavras, vale somente para os que possuem 2 pKs.

Antes de continuarmos, dê uma olhadinha na **Tabela 10.1**, que mostra os valores de pK_1 e pK_2 de todos os vinte aminoácidos, bem como os valores de pK_R para os aminoácidos com grupamentos R tituláveis.

Tabela 10.1: Os aminoácidos, seus valores de pK^1, pK^2, pKR e pI

Aminoácido	pK_1 (COOH)	pK_2 (NH_3^+)	pK_R	pI
Grupo R não-polar, alifáticos				
Glicina	2,34	9,60		5,97
Alanina	2,34	9,69		6,01
Valina	2,32	9,62		5,97
Leucina	2,36	9,60		5,98
Isoleucina	2,36	9,68		6,02
Metionina	2,28	9,21		5,74
Grupos R aromáticos				
Fenilalanina	1,83	9,13		5,48
Tirosina	2,20	9,11	10,07	5,66
Triptofano	2,38	9,39		5,89
Grupos R polares, não-carregados				
Serina	2,21	9,15		5,68
Prolina	1,99	10,96		6,48
Treonina	2,11	9,62		5,87
Cisteína	1,96	10,28	8,18	5,07
Asparagina	2,02	8,80		5,41

Glutamina	2,17	9,13		5,65
Grupos R carregados positivamente				
Lisina	2,18	8,95	10,53	9,74
Histidina	1,82	9,17	6,00	7,59
Arginina	2,17	9,04	12,48	10,76
Grupos R carregados negativamente				
Aspartato	1,88	9,60	3,65	2,77
Glutamato	2,19	9,67	4,25	3,22

Observe que os valores de pK_1 variam um pouco, dependendo do aminoácido em questão, embora todos esses valores estejam relacionados à desprotonação da carboxila. Isto ocorre devido à influência dos outros átomos da molécula do aminoácido os quais podem facilitar ou dificultar a saída do próton da carboxila. O mesmo ocorre com o pK_2.

Voltando à pergunta, como calcular o pI para aminoácidos que possuem um grupamento lateral R ionizável (apresentam pK_R)?

A resposta é bem simples, tanto quanto o cálculo que você terá que fazer. Só é necessário saber qual é o caráter do aminoácido.

Assim, para calcularmos os valores de pI dos aminoácidos ácidos, devemos apenas considerar os pK_1 e o pK_R. No caso dos aminoácidos básicos, consideramos o pK_2 e o pK_R, assim:

pI do ácido glutâmico: $\frac{pK_1 + pK_R}{2} = \frac{2{,}19 + 4{,}25}{2} = 3{,}22$

pI da lisina: $\frac{pK_2 + pK_R}{2} = \frac{8{,}95 + 10{,}53}{2} = 9{,}74$

ATIVIDADE

4. Sobre pI...

Pense e responda: os aminoácidos com grupos R neutros, em qualquer valor de pH abaixo do pI...

a. ... não apresentarão, em sua maioria, grupos carregados?
b. ... não apresentarão, em sua maioria, carga líquida?
c. ... terão, em sua maioria, uma carga líquida positiva?
d. ... terão, em sua maioria, carga positiva e negativa em concentração igual?
e. ... terá, em sua maioria, carga líquida negativa?

RESPOSTA COMENTADA

O ponto isoelétrico é o ponto em que a carga líquida de um aminoácido é nula. Para um aminoácido que não apresente grupamento lateral ionizável, o pI significa que todas as moléculas estão com suas carboxilas na forma ionizada (COO^-) e com as aminas protonadas (NH_3^+). Abaixo do pI, será possível encontrar carboxilas ainda protonadas (COOH – carga = 0), fazendo com que a carga líquida da molécula seja positiva. Portanto, a resposta certa é a c. Só para complementar, usando a mesma lógica, qual seria a carga líquida da valina acima do pI?

CONCLUSÃO

A partir da próxima aula, você começará a aprender sobre as proteínas, suas estruturas e técnicas utilizadas para estudá-las. Assim como as estruturas que as compõem (os aminoácidos), as proteínas também têm pI. Uma das técnicas utilizadas para separação de proteínas (para que elas possam ser estudadas individualmente) é de acordo com seu ponto isoelétrico. Este conceito é bastante importante para o estudo das proteínas!

ATIVIDADE FINAL

Aminoácidos e cargas elétricas

Em uma aula prática de bioquímica, o professor pediu que os alunos observassem a migração de um aminoácido sob a ação de um campo elétrico com pólos positivos e negativos. Uma gota de uma solução do aminoácido alanina foi pingada em um papel apropriado para este tipo de experimento. Em seguida, este papel foi imerso em uma outra solução, cujo pH era 6,01.

João, um dos alunos, observou que a alanina não se movia na direção de nenhum pólo.

Se você fosse o professor, como explicaria a seu aluno o fato observado? O que aconteceria se o aluno utilizasse, em vez de pH 6,01, outro valor de pH como, por exemplo, 10,0?

____
____
____
____
____
____
____

RESPOSTA COMENTADA

Já ouviu o ditado "Os opostos se atraem"? Esse ditado vem, na verdade, do estudo da interação entre as cargas elétricas. Átomos ou moléculas de cargas opostas tendem a se atrair. Assim, se uma molécula apresenta carga positiva, tende a se aproximar de um pólo negativo.

Com os aminoácidos não é diferente. Se aplicamos a um aminoácido um campo elétrico, ele se moverá na direção do pólo de carga oposta à sua. Um aminoácido com carga negativa, por exemplo, migrará para o pólo positivo, assim como um aminoácido de carga negativa migrará para o pólo positivo.

A carga de um aminoácido varia de acordo com o pH da solução em que ele se encontra, pois é isso que determina seu grau de protonação e as cargas de seus grupamentos ionizáveis. Quando um aminoácido que apresente dois grupamentos ionizáveis, como a alanina, está com suas carboxilas ionizadas (na forma COO^-, com carga –1) e suas aminas protonadas (NH_3^+, com carga +1), sua carga líquida é nula. Neste valor de pH, ou seja, no seu ponto isoelétrico, esse aminoácido não migrará para nenhum dos pólos.

Portanto, a alanina não migrou porque sua carga em pH 6,01 (equivalente a seu pI) é nula. Em qualquer outro valor de pH, ela apresentaria migração. Se em pH < pI, é possível que ainda haja carboxilas protonadas, fazendo com que a carga líquida de algumas moléculas seja +1 e que elas migrem para o pólo negativo. Já se pH > pI, os grupamentos amina já estarão se dissociando, e a carga líquida dessas moléculas que já se dissociaram é –1, fazendo com que elas migrem para o pólo positivo!

RESUMO

Titular aminoácidos com uma base forte faz com que a concentração de H^+ caia e promova, como conseqüência, a dissociação dos grupamentos ionizáveis destas moléculas. Os aminoácidos ácidos e básicos apresentam uma curva de titulação mais complexa do que a glicina, por exemplo. Isso porque seus grupamentos R também podem perder prótons (COOH no caso dos aminoácidos ácidos) ou doar prótons (NH_3^+ no caso dos aminoácidos básicos).

Conforme uma base forte é adicionada em uma solução, a concentração de H^+ vai diminuindo. Se esta solução é composta por um aminoácido que possua apenas dois grupamentos ionizáveis, ela terá duas faixas de tamponamento; se for composta por aminoácidos com três grupamentos ionizáveis, apresentarão três.

Em um determinado valor de pH no meio da faixa de tamponamento de um grupamento, é possível encontrar metade desses grupamentos protonados e a outra metade desprotonada. Este valor de pH é chamado de pK, e um aminoácido tem tantos pKs quanto grupamentos ionizáveis.

Outro ponto importante de uma curva de titulação é o pI, ou seja, o valor de pH em que a carga da molécula é nula.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, você começará a estudar como se formam as proteínas, um grupo de biomoléculas fundamental à vida! Até lá!

Aula 1

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

Aula 2

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

STOWE, Keith. *The ocean science*. 2. ed. Canadá: Wiley editors, 1993.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO (UNIFESP). Disponível em: <http: //www.unifesp.br>. Acesso em: 22 jun. 2007.

WOLLARD, K. E.; SOLOMON, D. O grande circo da siência júnior. Lisboa: Grodiva Júnior, 1993.

Aula 3

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

Aula 4

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

Aula 5

BOHAK, Z. Purification and characterization of chicken pepsinogen and chicken pepsin. *Journal of Biological Chemistry,* v. 244, n. 17, p. 4638-4648, 1969.

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

TERCI, daniela Brotto Lopes; ROSSI, Adriana Vitorino. *I*ndicadores naturais de pH: usar papel ou solução? *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 684-688, jul. 2002.

Aula 6

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

GAMA, M.S.; AFONSO, J. C. De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez. *Química Nova online*. 2006. Disponível em: <http: //quimicanova.sbq.org.br/No%20Prelo/AGerais/AG05151.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2007.

Aula 7

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

Aula 8

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

NÚCLEO DE AÇÕES E PESQUISA EM APOIO DIAGNÓSTICO. Universidade Federal de Medicina. Disponível em: <http://www.nupad.medicina.ufmg.br/triagem/fenilconceito.htm>. Acesso em : 22 jun. 2007.

PHENYLKETONURIA. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/disease/Phenylketo.html>. Acesso em: 22 jun. 2007.

Aula 9

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.

Aula 10

COX, Nelson. *Lehninger*: principles of biochemistry. 3. ed. New York: Worth Publishers, 2000.